

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Máster en Ciencia e Ingeniería de Materiales

PLA/PA IN SITU MICROFIBRILLATED COMPOSITE BIOBLEND S FOR CUSTOMIZED ADDITIVE MANUFACTURING



Memoria y Anexos

Autor: Sergi Bafaluy
Director: Jonathan Cailloux
Codirector: Orlando Santana
Convocatoria: Enero 2019



Resumen

Este proyecto, realizado en el Centro Català del Plàstic se centra en la producción y caracterización de mezclas biobasadas de ácido poliláctico (Ingeo 4032D) modificado con un agente epóxido multifuncional (Joncryl ADR 4400) y una poliamida parcialmente biobasada (Zytel RS LC3060 NC010). El objetivo siendo el de realizar una mezcla que tenga propiedades térmicas y mecánicas mejoradas respecto a las de sus componentes puros.

Se trata de un estudio previo al de la producción y análisis de las mismas mezclas realizadas mediante extrusión en planta piloto, para ello, la primera etapa del proyecto consistió en la determinación del contenido de agente epóxido multifuncional. En esta óptica, se procesaron dos grados distintos de PLA_{REX} utilizando un mezclador interno con parámetros de mezcla típicos de procesos de extrusión, y se analizó la capacidad del material de mantener una estabilidad térmica adecuada para evitar la degradación de sus propiedades termo-mecánicas durante el procesado a altas temperaturas (235 °C).

A continuación, una vez definido el grado de extensor de cadena adecuado, se analizó la estabilidad térmica de las distintas mezclas de PLA_{REX}/PA, variando la composición desde el 10 hasta el 50 wt.% de PA para determinar el tiempo óptimo de mezcla. Con finalidades comparativas también se procesaron las mismas formulaciones utilizando PLA sin modificar y los materiales puros siguiendo el mismo procedimiento.

Una vez especificado el tiempo de mezclado, se procedió a la realización de las distintas formulaciones, a partir de las cuales, se realizó el moldeo por compresión de placas por medio de una prensa. Seguidamente, se procedió a la caracterización morfológica, térmica y mecánica de las placas fabricadas.

El análisis morfológico mostró estructuras típicas de mezclas de polímeros inmiscibles, con una fase formando la matriz (PLA) y la otra en forma de partículas esféricas o elongadas en función de la composición (PA). También se constató el efecto de la adición del agente epóxido multifuncional sobre la morfología, reduciendo el tamaño de las partículas de PA y avanzando la composición a la cual tiene lugar la inversión de las fases a una menor cantidad de PA.

Por otro lado, se determinaron las distintas transiciones térmicas y su evolución con el contenido de PA, las cuales mostraron también el comportamiento típico de mezclas inmiscibles de polímeros. Se observaron interferencias entre ambos materiales en términos de los procesos de cristalización que tiene lugar.

Por último, los resultados de los ensayos de tracción uniaxial evidenciaron la transición de un comportamiento frágil a uno dúctil con el incremento de contenido de PA.

Abstract

This project, having taken place in the Centre Català del Plàstic, is focused on the production and characterization of biobased blends of poly (lactic acid) (Ingeo 4032D) modified with a multi-epoxide agent (Joncryl ADR 4400) and a partially biobased polyamide (Zytel RS LC3060 NC010). The main goal of the project, being to obtain a blend with enhanced thermal and mechanical properties compared to its pure components.

It consists on a previous study in a lab scale of the development of blends for a pilot plant production, for that, the first step of the project consisted on the determination of the optimal content of multi-epoxide agent and the analysis of the effect of using antioxidants. With this in mind, different grades of PLA_{REX} were produced by using an internal mixer with blending parameters similar to those of extrusion processes and the ability of the materials to maintain a certain thermal stability to avoid degradation of its thermomechanical properties during mixing at high temperatures (235 °C) was analysed.

Next, once the appropriate grade of chain extender was defined, the thermal stability of the different PLA_{REX}/PA blends was evaluated by changing the composition from the 10 to the 50 wt.% of PA to determine the optimal mixing time. To compare with, the raw materials and PLA/PA blends were also processed under the same conditions.

Once specified the suitable mixing time, the final blends were produced, and plates were obtained from them by compression moulding in a press. Following, these plates were morphologically, thermally and mechanically characterised.

The morphological analysis showed a typical structure of immiscible polymer blends, with one phase conforming the matrix (PLA) and the other dispersed into the matrix as droplets or fibrils depending on its own composition (PA). An effect of the addition of a multi-epoxide agent on the morphology was also noticed, reducing the size of the PA droplets and moving the composition at which phase inversion takes place to higher PA contents.

In addition, the different thermal transitions and their evolution with the PA content showing the typical behaviour of immiscible polymer blends as well. Interferences between both polymers were observed in terms of the crystallisation processes taking place.

Finally, the tensile test results demonstrate a transition from a fragile to a ductile behaviour by increasing the PA amount of the blend.

Agradecimientos

En primer lugar, querría expresar mi más sincera gratitud al Dr. Jonathan Cailloux por guiarme a través de este proyecto y transmitirme parte de sus conocimientos. También a Violeta García con quien he tenido la suerte de trabajar mano a mano en varias ocasiones y ha puesto especial atención en el desarrollo de este trabajo.

Gracias a la Dra. Maria Lluïsa MasPOCH y al Dr. Orlando Santana por brindarme la posibilidad de trabajar en las instalaciones del Centre Català del Plàstic con un equipo con tanta experiencia. Agradecer a todo el personal del CCP, en especial a Nuria Talavera, David Loaeza, Tobias Abt, Magali Klotz y Pablo Gamonal por el apoyo mostrado y sus consejos.

Por último, gracias a mi familia, que me ha respaldado a lo largo de toda mi carrera académica.

Índice

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
AGRADECIMIENTOS	4
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Motivaciones.....	7
1.2. Objetivos del trabajo.....	8
2. MATERIALES	9
2.1. Ácido poliláctico	9
2.1.1. Síntesis	9
2.1.2. Propiedades.....	11
2.1.3. Mecanismos de degradación	11
2.1.4. Aplicaciones.....	12
2.2. Poliamida.....	13
2.2.1. Obtención	13
2.2.2. Propiedades.....	14
2.2.3. Aplicaciones.....	14
2.3. Materiales seleccionados para el estudio	15
2.3.1. PLA 4032D.....	15
2.3.2. Poliamida biobasada 6.10	15
2.3.3. Agente epóxido multifuncional	16
2.3.4. Antioxidantes.....	17
3. PROCESAMIENTO	19
3.1. Procesamiento de PLA _{REX} mediante extrusión doble husillo	19
3.2. Preparación de las mezclas biobasadas en un mezclador interno	20
3.3. Moldeo por compresión	21
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
4.1. Caracterización reológica.....	23
4.2. Caracterización morfológica	24
4.3. Ataque químico y análisis de imagen	25
4.4. Caracterización térmica	25
4.5. Caracterización mecánica	27

5. RESULTADOS	29
5.1. Estabilidad a altas temperaturas y predicción de la morfología	29
5.1.1. Efecto del agente epóxido multifuncional y de los antioxidantes en la estabilidad del fundido del PLA a altas temperaturas	29
5.1.2. Cambios reológicos y predicción de la morfología desarrollada	31
5.2. Procesamiento usando un mezclador interno	33
5.3. Efecto del cambio en el comportamiento reológico de la matriz en la morfología desarrollada	35
5.4. Propiedades térmicas	41
5.4.1. De las placas procesada	41
5.4.2. De los materiales bajo rampas de enfriamiento y calentamiento controlado	45
5.5. Comportamiento mecánico: propiedades a tracción	47
6. ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL	51
6.1. PLA 4032D	51
6.2. PA 6.10	52
7. CONCLUSIONES	54
8. ANÁLISIS ECONÓMICO	56
BIBLIOGRAFÍA	58
ANEXO	62
A1. Mezclador Interno	62
A2. Imágenes SEM.....	62

1. Introducció

1.1. Motivaciones

Desde su aparición, los polímeros sintéticos han seguido un crecimiento exponencial en cuanto a su uso en la industria, sustituyendo a otros materiales convencionales como la madera o los metales. Gracias a los avances científicos y tecnológicos se ha conseguido modelar sus propiedades para fines específicos, haciéndolos cada vez más eficientes y, por lo tanto, más rentables. Sin embargo, éstos conllevan varios inconvenientes a tener en cuenta.

En primer lugar, el agotamiento de su fuente de obtención, el petróleo, pone en duda el futuro de estos materiales. Según la teoría de Hubert [1], esto, conllevará un encarecimiento de los materiales derivados hasta su extinción. Por este motivo, los materiales provenientes de fuentes alternativas han tomado una mayor importancia en las últimas décadas, produciendo un gran número de estudios científicos y tecnológicos.

Otro inconveniente que se atribuye a los polímeros de origen sintético es la contaminación derivada de estos. A pesar de la concienciación sobre el reciclaje y la reutilización, los polímeros sintéticos siguen suponiendo un grave problema ambiental debido, principalmente, a la dificultad de degradarse en el medio ambiente. En vista de esto, es conveniente desplazar el interés científico hacia alternativas como los polímeros biodegradables, en este caso, el ácido poliláctico (PLA) [2].

No obstante, las propiedades de los polímeros biodegradables son, en general, inferiores a las de los polímeros llamados de “comodities”. El PLA en concreto, tiene propiedades similares a las del PS o PET y es un polímero frágil, lo que limita considerablemente su rango de aplicaciones. Una posible solución a este problema es la realización de mezclas que permitan mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas.

Por otro lado, la impresión 3D ha supuesto una revolución en cuanto a procesos de fabricación en los últimos años. Ésta, aporta varias ventajas sobre otras técnicas, como la obtención de geometrías más complejas, el ahorro de material o la versatilidad de la herramienta. El PLA es ampliamente utilizado en este sector, sin embargo, el uso de mezclas basadas en éste es más limitado, puesto que, por un lado, añadir un material tiene implicaciones económicas, y por otro, dificulta el proceso de fabricación en gran medida.

Este trabajo, se centra en el estudio de mezclas de PLA modificado con un extensor de cadena, junto con una poliamida biobasada (PA 6.10) para su aplicación en el ámbito de la impresión 3D.

1.2. Objetivos del trabajo

El objetivo principal de este proyecto es el estudio de las propiedades de mezclas de PLA 4032D modificado con el agente reactivo Joncryl y poliamida 6.10 con composiciones desde el 10 hasta el 50 wt.% de PA, para ello, se consideran los siguientes objetivos específicos:

- 1) Procesamiento de biomezclas de PLA/PA y PLA_{REX}/PA a escala de laboratorio
 - Determinación de los parámetros de procesamiento (temperatura, tiempo de residencia, concentración del agente reactivo).
 - Desarrollo de biomezclas mediante un mezclador interno y moldeo por compresión.
- 2) Caracterización reológica
 - Efecto de la adición del agente multifuncional epóxido en el comportamiento reológico del PLA.
 - Estimación del contenido teórico de las biomezclas de PLA y de PLA_{REX} en la inversión de fases.
- 3) Caracterización morfológica
 - Evaluación del efecto de las modificaciones topológicas realizadas en el PLA sobre la morfología obtenida.
- 4) Caracterización térmica
 - Influencia de la adición de PA en el comportamiento térmico del PLA y PLA_{REX} (transiciones térmicas y grado de cristalinidad).
- 5) Caracterización mecánica
 - Evaluación de la adición de PA en las propiedades mecánicas bajo ensayos de tracción uniaxial.

2. Materiales

2.1. Ácido poliláctico

El ácido poliláctico o PLA es un poliéster sintético y termoplástico cuyo monómero es el ácido láctico ($C_3H_6O_3$). Se trata de un polímero biodegradable y biocompatible que se obtiene a partir de recursos naturales como la caña de azúcar o el almidón de maíz, esto implica un menor impacto ambiental respecto a otros polímeros y por ello, es considerado como una de las mejores alternativas sostenibles a los productos derivados del petróleo [3].

2.1.1. Síntesis

La producción de PLA se divide en dos etapas, la obtención de su unidad constitucional repetitiva seguida de la síntesis del PLA a partir de ésta.

El ácido láctico (2-ácido 2-hidroxipropanoico) puede ser producido mediante fermentación bacteriana de carbohidratos o síntesis química y tiene dos configuraciones ópticas distintas, los enantiómeros L (+) y D (-) (Figura 2.1.1). Industrialmente, se opta en general por la fermentación láctica pues la síntesis química tiene varias limitaciones, como altos costes o la imposibilidad de producir solo el deseado L-ácido láctico [2].

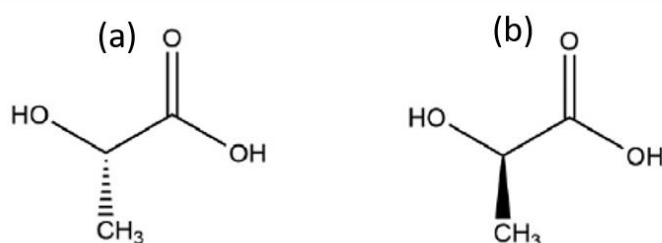


Figura 2.1.1. Enantiómeros (a) l-ácido láctico (b) d-ácido láctico [2].

El proceso de fermentación bacteriana puede ser homofermentativo o heterofermentativo en función de la bacteria utilizada, siendo el método homofermentativo el más frecuente en la industria debido al mayor rendimiento en producción y menor cantidad de subproductos.

Posteriormente, el ácido láctico se emplea para producir PLA, cuya estructura estereoquímica puede ser controlada para obtener homopolímeros o copolímeros amorfos o semi-cristalinos de diversas masas moleculares, sin embargo, normalmente solo el PLA de mayor masa molecular tiene interés desde un punto de vista comercial. El PLA de alto peso molecular puede ser obtenido a continuación mediante tres métodos distintos (Figura 2.1.2)[2]:

- a) **Polimerización por condensación:** se considera el método más barato para producir PLA de alta masa molecular, no obstante, la necesidad de utilizar agentes de unión y adyuvantes encarece el proceso y lo vuelve más complejo.
- b) **Condensación deshidratativa azeotrópica:** el PLA es producido por condensación mientras el agua es extraída de forma continua. Requiere un catalizador y la separación y purificación del producto.
- c) **Polimerización por apertura de ciclo de la lactida:** es el método más utilizado, combina un proceso libre de solvente junto con destilación para producir PLA de M_w controlada en un proceso multi-etapa. Permite producir PLA a partir de distintas cantidades de l-lactida y d-lactida.

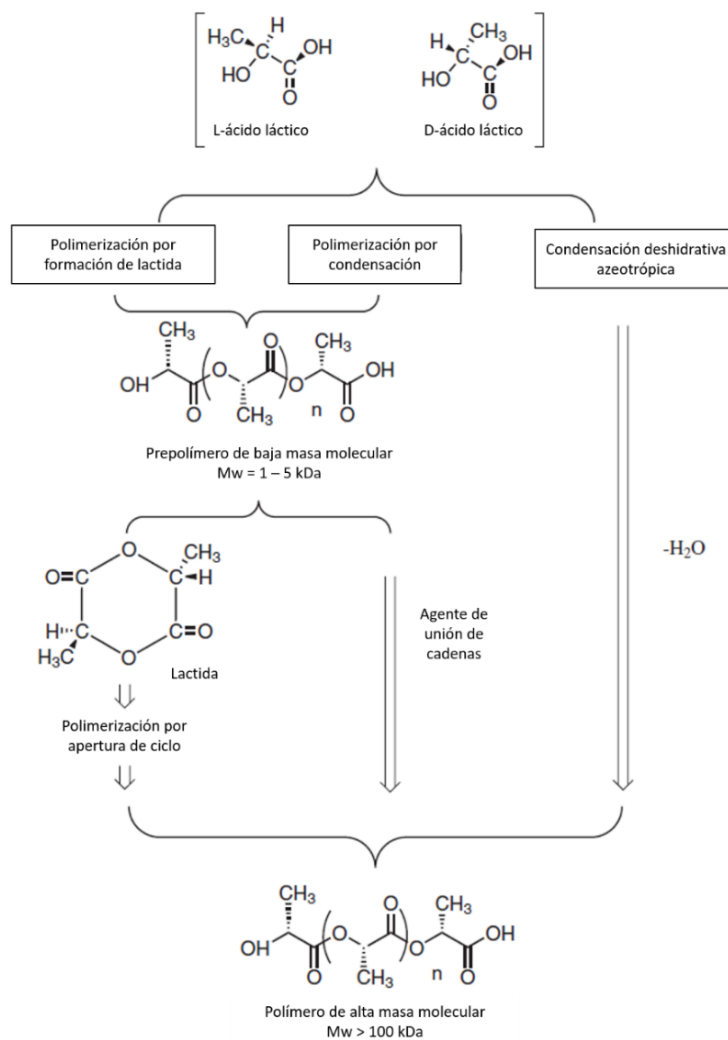


Figura 2.1.2. Síntesis del PLA de alta masa molecular [2].

2.1.2. Propiedades

Las propiedades del PLA han sido extensamente estudiadas desde su síntesis. Éstas, dependen de muchos factores tales como los isómeros que lo componen, la temperatura utilizada en el procesado, el tiempo de curado o su masa molecular.

Una de las propiedades más importantes del PLA es su grado de cristalinidad puesto que influencia otras propiedades como la dureza, el módulo elástico, la rigidez o la temperatura de fusión. El PLA puede ser amorfo o semi-cristalino dependiendo de su estereoquímica y su historial térmico, el PLA con un contenido mayor al 90% de PLLA tiende a ser semi-cristalino, mientras que, para menores purezas, se obtiene un polímero amorfo [3]. El PLA tiene tres estructuras cristalinas distintas llamadas α , β y γ , que se desarrollan mediante distintos tratamientos térmicos o mecánicos [4]

Las características físicas del PLA como su densidad, su capacidad calorífica y sus propiedades mecánicas y reológicas dependen de su temperatura de transición vítrea [4]. Cuando se trata de PLA amorfo, la T_g es uno de los parámetros más importantes a la hora de predecir el comportamiento del material ya que se producen cambios en la movilidad de las cadenas a partir de esta temperatura, la T_g del PLA oscila entre los 50 y los 80 °C. Sin embargo, cuando se considera el PLA semi-cristalino, cabe tener en cuenta también su temperatura de fusión [5], esta se sitúa entre los 130 y los 180°C [6].

Por otra parte, la masa molecular tiene un impacto significativo en propiedades como la degradación, la resistencia mecánica o la solubilidad. El PLA de alta masa molecular tiene un tiempo de biodegradación de entre 2 y 8 años, motivo por el cual, una M_w reducida es precisada para obtener velocidades de degradación mayores [7].

Por último, la capacidad del PLA de actuar como barrera de gases, vapor de agua y aromas hace de él un excelente candidato en su aplicación en envases alimentarios [8].

2.1.3. Mecanismos de degradación

La exposición del PLA a distintos entornos durante su ciclo de vida puede promover su degradación, provocando cambios irreversibles que reducen sus propiedades gradualmente hasta inutilizarlo. A continuación, se definen los cuatro tipos principales de degradación que afectan al PLA.

- a) **Degradación térmica:** la temperatura de descomposición del PLA se sitúa entre los 230 y los 260 °C, las reacciones involucradas pueden seguir distintos mecanismos como la termohidrólisis, la degradación termooxidativa, o la transesterificación [6].
- b) **Degradación hidrolítica:** el proceso empieza por la absorción de agua seguido por la rotura hidrolítica de los enlaces éster. Debido a la mayor velocidad de absorción de agua por parte de las regiones amorfas, éstas son degradadas en primer lugar, dando más espacio y movilidad

a las cadenas no degradadas, lo cual lleva a una reestructuración de éstas y, por consiguiente, a un incremento de cristalinidad hasta la degradación de las regiones cristalinas. Se trata de un proceso afectado por varios parámetros como la estructura, la masa molecular, la morfología o la histórica térmica y mecánica. [9].

- c) **Fotodegradación:** la presencia de un grupo carbonilo en la estructura química del PLA lo hace susceptible a la degradación mediante radiación UV. Esta fotodegradación tiene lugar mediante un mecanismo Norrish II, por el cual se produce una rotura de la cadena principal, seguida por la formación de dobles enlaces C=C y grupos carboxilos al final de las cadenas [2].
- d) **Biodegradación:** es el proceso por el cual un material orgánico se degrada mediante la acción de microorganismos como las bacterias. Se trata de un proceso a considerar debido a la gran cantidad de aplicaciones biomédicas del PLA. Se han llevado a cabo varias investigaciones in vivo e in vitro sobre este tipo de degradación, llegando a la conclusión de que el pH juega un papel importante en este mecanismo [10][11].

2.1.4. Aplicaciones

El PLA ha ganado gradualmente una participación mayor en el mercado en los últimos años. NatureWorks LLC es el mayor productor de PLA, en los últimos años ha desarrollado varios productos en general de dos tipos, resinas basadas en PLA para su aplicación en embalajes y envoltorios y por otra parte, fibras con uso en la industria textil [4].

La Tabla 2.1.1 muestra un resumen de las principales aplicaciones del PLA fabricado por NatureWorks LLC y por Hycail en el 2003 y una estimación del crecimiento de nuevas aplicaciones [12].

Tabla 2.1.1. Aplicaciones principales del PLA en el 2003 y previsión para el 2020 [12].

Sector	Porcentaje de la producción total (2003) (%)		Porcentaje estimado de la producción total (2020) (%)	
	NatureWorks LLC	Hycail	NatureWorks LLC	Hycail
Envoltorios	70	70	20	55
Agricultura	1	12	-	6
Transporte	-	-	20	2
Aparatos eléctricos y electrónica	1	1	-	10
Artículos del hogar	-	12	-	6
Otros (fibras y telas)	28	3-5	50	21
Total	100	100	100	100

Otra de las aplicaciones en las que también destaca el PLA es la biomedicina, en la cual su biocompatibilidad es primordial. Se utiliza en andamios para la fabricación de tejidos, material de implantes o en microcápsulas [13].

2.2. Poliamida

Las poliamidas son polímeros termoplásticos que se caracterizan por contener la función amida ($-C(O)-NH-$) en su unidad repetitiva lo que le confiere un carácter más hidrofílico que el de la mayor parte de los polímeros. Existe una gran variedad de poliamidas según los monómeros a partir de los cuales se produzcan.

En este proyecto se ha utilizado la poliamida 6.10 como fase secundaria con la finalidad de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas del PLA. Se trata de una poliamida semi-cristalina que ha emergido en los últimos años como uno de los tipos de poliamida más importantes, siendo de especial interés en la industria automovilística debido a su mayor resistencia a la humedad respecto a otras poliamidas. El hecho de que tenga un contenido del 60 – 63 wt.% de origen vegetal y que aun así, siga manteniendo propiedades comparables a las de la poliamida 6.10 basada en el petróleo la hace especialmente atractiva desde un punto de vista ambiental [14].

2.2.1. Obtención

Las poliamidas son obtenidas comúnmente mediante policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos, policondensación de aminoácidos o mediante polimerización por apertura de ciclo de lactamos. Los monómeros son habitualmente obtenidos del petróleo, sin embargo, la producción de poliamidas basadas en recursos naturales ha incrementado en los últimos años debido a la concienciación medioambiental [15].

La poliamida 6.10 parcialmente biobasada se produce mediante policondensación de la hexametildiamina, que proviene del petróleo, y del ácido sebácico, cuyo origen es el aceite de ricina. La Figura 2.2.1 esquematiza el proceso de obtención de esta poliamida [16].

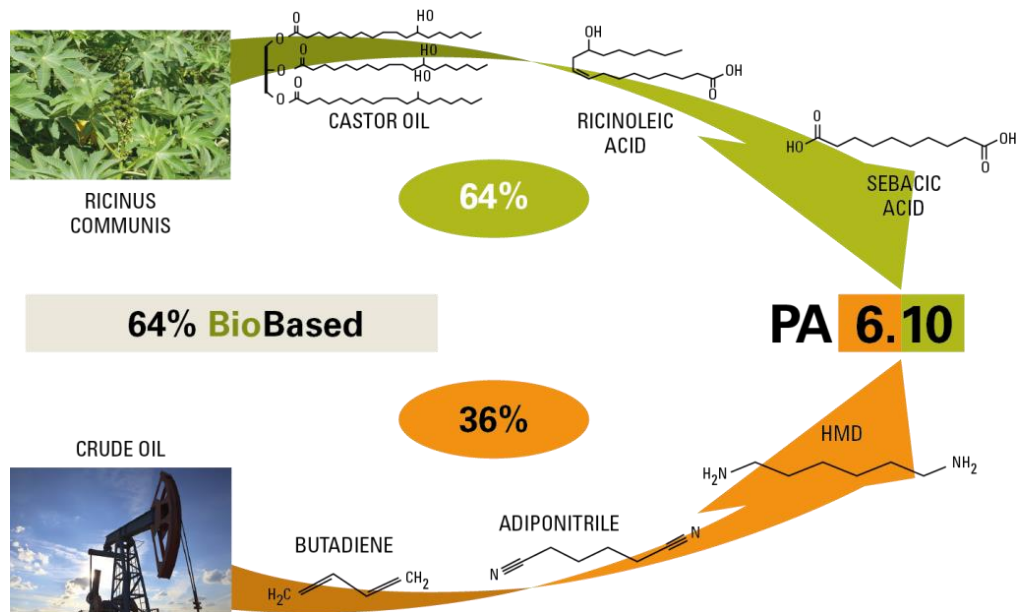


Figura 2.2.1. Esquema del proceso de obtención de la poliamida 6.10 [16].

2.2.2. Propiedades

Las poliamidas son una de las clases de polímeros más importantes precisamente por sus propiedades excepcionales. Presentan una alta resistencia al impacto y a la tracción, son buenos aislantes eléctricos, biocompatibles y son resistentes a altas temperaturas. Además, se pueden modificar estas propiedades para aplicaciones específicas [15].

Algunas de las propiedades que distinguen a la PA 6.10 del resto de poliamidas son:

- Menor absorción de humedad gracias a la presencia de un grupo hidrofóbico de metileno adicional respecto a otras poliamidas como la PA 6 o la PA 66 [14].
- Resistencia excepcional a los peróxidos.
- Mayor resistencia térmica en comparación con la PA 11 y PA 12.
- Mayor resistencia a la hidrólisis en contacto con agua caliente [16].

2.2.3. Aplicaciones

La cantidad de diferencias entre las propiedades de distintas poliamidas hacen de este grupo de polímeros uno de los más versátiles en cuanto a aplicaciones. La PA 6 y la PA 66 son las únicas utilizadas en tejidos. Más de un 60% de las poliamidas producidas son usadas para la fabricación de mobiliario. En la industria automovilística, son utilizadas en recubrimientos de cables, ventiladores, conductos, válvulas o en la cubierta del motor. También tienen varias aplicaciones como filmes en envoltorios de comestibles, en electrónica o incluso en medicina, donde son utilizadas para la realización de puntos de sutura o de membranas.

Las propiedades específicas de la poliamida 6.10 le aportan la capacidad de resistir condiciones de uso más severas, motivo por el cual es utilizado en aplicaciones como en calentadores, electrónica o tuberías neumáticas, de aire o de combustible, dónde debe estar en contacto con fluidos [17].

2.3. Materiales seleccionados para el estudio

2.3.1. PLA 4032D

Para este proyecto se ha utilizado el PLA Ingeo 4032D producido por NatureWorks LLC. Éste es distribuido en forma de pellets claros y translúcidos. La Tabla 2.3.1 muestra las propiedades principales de éste PLA extraídas de su ficha técnica y de seguridad.

Tabla 2.3.1. Tabla de propiedades del PLA Ingeo 4032D [18][19].

Ingeo 4032D	
Densidad [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,24
Contenido de enantiómero D [% molar]	2
M_n [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]	90
M_w [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]	181
T_g [$^{\circ}\text{C}$]	55-60
T_m [$^{\circ}\text{C}$]	150-180
X_c [%]	40

2.3.2. Poliamida biobasada 6.10

En este proyecto se ha utilizado la poliamida 6.10 Zytel RS LC3060 NC010 suministrada por Dupont. Tiene un grado de viscosidad media y ha sido desarrollada para su producción por extrusión. La Tabla 2.3.2 muestra algunas de sus propiedades en seco [20].

Tabla 2.3.2. Propiedades de la PA 6.10 Zytel RS LC3060 NC010 [20].

Zytel RS LC3060 NC010	
Densidad [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,05
Módulo de Young, E [MPa]	2000
Límite elástico, σ_y [MPa]	64
T_g [$^{\circ}\text{C}$]	60
T_m [$^{\circ}\text{C}$]	223

2.3.3. Agente epóxido multifuncional

Como se ha comentado previamente, uno de los inconvenientes a la vez que una de las ventajas del PLA es su facilidad de degradarse, lo cual limita su uso en aplicaciones que requieren condiciones más severas. Una de las soluciones propuestas en la literatura es la adición de extensores de cadena que no comprometan la biodegradabilidad del biopolímero [21].

Los extensores de cadena contienen compuestos químicos bi- o multi-funcionales que permiten obtener biopolímeros con M_w más elevadas mediante reacciones generadas con la cadena de polímero al romperse. Otra ventaja que aportan estos compuestos es la mejora de las propiedades en el fundido, gracias a, como muestra la Figura 2.3.1, las ramificaciones a las que dan lugar las reacciones [21].

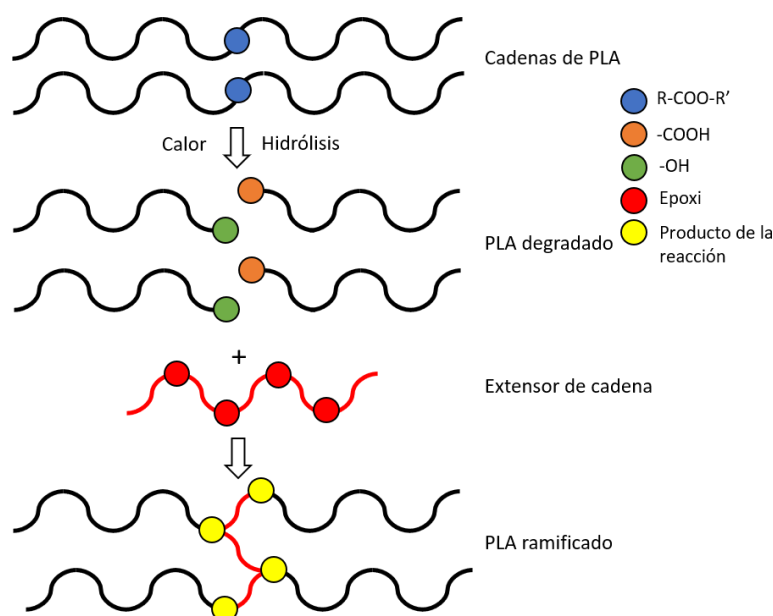


Figura 2.3.1. Esquema del mecanismo seguido por un extensor de cadena al degradarse el PLA.

En este proyecto se ha escogido como extensor de cadena el Joncryl ADR 4400 distribuido por BASF. Consiste en un polímero reactivo multifuncional epóxido con una estabilidad térmica mejorada respecto a extensores de cadena anteriores y está específicamente diseñado como aditivo para envases alimentarios basados en polímeros obtenidos por policondensación como el PLA.

Aparte de aumentar la masa molecular del PLA, este extensor de cadena en concreto aporta mejoras en la estabilidad hidrolítica, así como en la procesabilidad, acelerando el proceso de policondensación. La Tabla 2.3.3 muestra algunas de las características del Joncryl ADR 4400 [22].

Tabla 2.3.3. Características del extensor de cadena utilizado [22].

Joncryl ADR 4400	
Apariencia	Copos sólidos
M_w	7100
T_g (°C)	65
Compatibilidad	Poliésteres (PET, PLA, PBT, etc.), policarbonatos (PC, PC/ABS), otros (TPU, etc.)
Aplicaciones	Extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, fibras, etc.

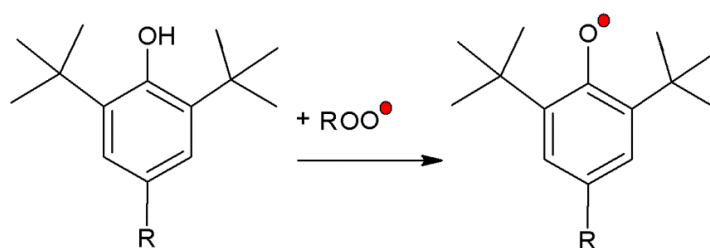
Al material resultante de la reacción del extensor de cadena junto con el PLA se le llama PLA_{REX}, siendo uno de los objetivos de este proyecto, la determinación del porcentaje adecuado de Joncryl ADR 4400 necesario para que el material tenga una estabilidad térmica adecuada durante el procesado.

2.3.4. Antioxidantes

Los antioxidantes son compuestos químicos de gran interés en la industria de los polímeros. Su función es la de proteger los polímeros contra procesos de degradación termo y fotooxidativa. En este proyecto se utilizarán dos antioxidantes distintos desarrollados ambos por BASF [23].

– Irganox 1010

El Irganox 1010 es un antioxidante fenólico primario y actúa como donador de hidrógeno. Este compuesto reacciona con radicales peroxi para formar hidroperóxidos y prevenir la extracción de hidrógeno de la cadena principal. La Figura 2.3.2 muestra el mecanismo comentado [24].

**Figura 2.3.2.** Desactivación de radicales ROO* mediante un antioxidante fenólico [23].

La Figura 2.3.3 muestra la estructura química del Irganox 1010 y la Tabla 2.3.4 algunas de las propiedades específicas de este antioxidante.

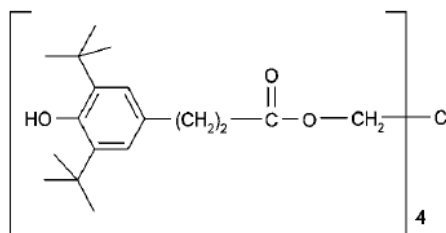


Figura 2.3.3. Estructura química del antioxidante Irganox 1010 [24].

Tabla 2.3.4. Propiedades del antioxidante Irganox 1010 [24].

Masa molecular, M_w	1178 g/mol
Rango de fusión	110 – 125 °C
Densidad a 20 °C	1,15 g/ml
Compatibilidad	Poliiolefinas, poliamidas, poliésteres, elastómeros, etc.

– Irgafos 168

El Irgafos 168 es un antioxidante secundario del tipo organofosfito. Los fosfitos descomponen los peróxidos e hidroperóxidos en productos estables sin radicales. Además, son muy eficaces durante el procesado y se usan habitualmente junto con un antioxidante primario como es el caso. Algunos de los beneficios que aporta el Irgafos 168 en concreto son, resistencia a la hidrólisis, prevención de la decoloración y protección contra la oxidación en el procesado [23].

La Figura 2.3.4 muestra la composición química del Irgafos 168 y la Tabla 2.3.5 recoge algunas de sus propiedades.

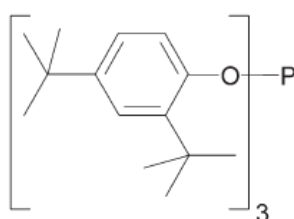


Figura 2.3.4. Composición química del antioxidante Irgafos 168 [25].

Tabla 2.3.5. Propiedades del antioxidante Irgafos 168 [25].

Masa molecular, M_w	649,9 g/mol
Rango de fusión	183 – 186 °C
Densidad a 20 °C	1,03 g/ml
Compatibilidad	Poliiolefinas, poliamidas, poliésteres, etc.

3. Procesamiento

3.1. Procesamiento de PLA_{REX} mediante extrusión doble husillo

Este estudio comienza con la producción de PLA modificado mediante un extensor de cadena epóxido multifuncional. Para el desarrollo del PLA_{REX} utilizado en este trabajo, en primer lugar, se elaboró un concentrado de PLA con Joncryl ADR 4400 al 5 wt.% para mejorar la dosificación del aditivo, y a partir de este material se produjo el PLA modificado mediante extrusión reactiva. El procesamiento de todos PLA_{REX} es equivalente y solo se varió el porcentaje PLA utilizado para cumplir las concentraciones específicas. Es importante acotar que previo a este procesamiento, todo el material basado en PLA debió ser secado por su naturaleza higroscópica, el secado se fue realizado durante 4 horas a 80°C en un equipo deshumidificador (Piovan, DSN5006HE) (punto de rocío -40°C).

Inicialmente para producir el concentrado del 5 wt.% de Joncryl se realizó una mezcla física de 855 g de PLA secado con 45 g del aditivo sin acondicionamiento previo y con un excedente considerando las posibles pérdidas en la alimentación del aditivo, posteriormente se llevó a cabo el procesado con una extrusora monohusillo (IQAP-LAP, E-30/25) de diámetro de husillo de 30mm (L/D=25) y una velocidad de rotación de husillo de 35 rpm. El perfil de temperatura utilizado fue 120°, 130°, 130° y 135°C desde la zona de alimentación a la boquilla respectivamente, a la salida de la extrusora, el material fue enfriado y granceado.

En segundo lugar, la producción del PLA_{REX} se efectuó haciendo una mezcla física del concentrado preparado previamente con PLA. Se usó una extrusora de doble husillo (Collin, Kneter 25X36D) con un diámetro de husillo de 25mm (L/D=36) y una velocidad de rotación de los husillos de 35 RPM, produciendo un velocidad de alimentación de 2.28 kg/h y tiempo de residencia de 4.12 minutos. El perfil de temperatura utilizado fue 150°, 165°, 165°, 170°, 180°, 180° y 190°C desde la zona de alimentación a la boquilla respectivamente. Adicionalmente, se realizó la extrusión con una atmósfera de nitrógeno gaseoso (N₂) y extracción de volátiles mediante una bomba de vacío.

Para la producción del PLA_{REX}0,5, se hizo una mezcla física de 278 gramos (g) de concentrado al 5wt.% y 3,197 kilogramos (kg) de PLA para producir un 0,5wt.% de Joncryl en el material extruido, mientras que en la producción del PLA_{REX}1,25 se utilizaron 278 gramos (g) de concentrado y 1,098 kilogramos (kg) de PLA para obtener una concentración de 1.25 wt.% de Joncryl.

3.2. Preparación de las mezclas biobasadas en un mezclador interno

A continuación, se analizó el comportamiento de los materiales durante el proceso de mezclado. Para ello se utilizó un mezclador interno (Brabender, W50EHT) equipado con software para la medición de torque (WinMix). Este equipo consta de una cámara de mezclado dónde la muestra es introducida a través de un alimentador, dos husillos que rotan en sentidos inversos cizallando la mezcla, un sistema de aire comprimido y de calefactores para controlar la temperatura de la cámara, y finalmente, un termopar en el medio de la cámara para medir la temperatura a lo largo del proceso.

En primer lugar, se procesaron los componentes puros (PLA, PLA_{REX} 0,5, PLA_{REX} 1,25, PA) con y sin antioxidante (Irganox-Irgafos 2:1) para determinar la cantidad óptima de extensor de cadena. Los parámetros utilizados fueron un tiempo de residencia de 30 min, una temperatura de 235°C, una velocidad de rotación de 50 rpm y utilizando 45 g que es la cantidad adecuada calculada a partir de la Ec. 1.

$$m = V \times \rho_m \times K \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde m es la masa de la probeta en gramos, V es el volumen de la cámara de la amasadora y es igual a 55 cm³, ρ_m la densidad del material a temperatura ambiente y K una constante de valor 0,8 [26].

Seguidamente, se analizó la estabilidad térmica de las mezclas, procesándolas durante un tiempo prolongado para determinar el tiempo óptimo de mezcla. Como será justificado en el apartado 5.1.1, se utilizó un 0,5 wt.% de agente epóxido multifuncional. Teniendo en cuenta las propiedades higroscópicas del PLA, del PLA_{REX} y de la poliamida 6.10, los materiales fueron secados en vacío a 80 °C durante la noche anterior a la realización de la mezcla. Se utilizó una mezcla antioxidante del 0,5 wt.% de Irganox-Irgafos (2:1), que fue introducida en el mezclador mediante cápsulas del material a mezclar (PLA o PLA_{REX}) de masa despreciable. Antes de empezar el procesamiento, se purgó la cámara mezcladora con nitrógeno.

Considerando que el PLA exhibe sensibilidad a la degradación termomecánica, termooxidativa e hidrolítica durante su procesamiento, se decidió realizar el procesamiento del PLA y del PLA_{REX} en las mismas condiciones que fueron preparadas las mezclas bio-basadas. Esto, con el propósito de disponer de datos que permitieran discriminar, de ser posible, entre el efecto de la adición de una fase secundaria de PA y la posibilidad de que la modificación de la estructura molecular del PLA mediante la adición de un agente epóxido multifuncional impusiera cambios en las propiedades finales. La Tabla 3.2.1 muestra todas las formulaciones procesadas y su nomenclatura.

Tabla 3.2.1. Formulación y nomenclatura de las muestras procesadas.

Nomenclatura	PLA (wt.%)	PLA _{REX} 0,5 (wt.%)	PA 6.10 (wt.%)
PLA	100	-	-
PLA_{REX}	-	100	-
PA 6.10	-	-	100
Mezclas basadas en PLA			
90/10	90	-	10
80/20	80	-	20
70/30	70	-	30
60/40	60	-	40
50/50	50	-	50
Mezclas basadas en PLA_{REX} 0,5			
90/10	-	90	10
80/20	-	80	20
70/30	-	70	30
60/40	-	60	40
50/50	-	50	50

Finalmente, una vez fijado el tiempo óptimo de mezclado en 9 min (véase sección 5.2) y a partir de los resultados previos, se elaboraron las mezclas a caracterizar durante el tiempo adecuado y siguiendo el mismo procedimiento. El material fue recogido del mezclador durante un tiempo de 2 minutos con la finalidad de minimizar su degradación, posteriormente, fue troceado y se almacenado de manera hermética.

3.3. Moldeo por compresión

Las muestras procesadas fueron moldeadas a continuación con una prensa de platos calientes (IQAP, LAP PL-15) equipada con un sistema de refrigeración por agua. Con la finalidad de obtener placas de alrededor 0,6 mm de espesor se calculó la masa necesaria en función de la composición y densidad de cada mezcla y se secó durante la noche previa a la realización de las placas.

Se utilizaron dos placas metálicas previamente pulidas y dos láminas de teflón entre ambas para reducir defectos provenientes de las placas metálicas (impurezas, etc.) y para facilitar el desmoldeo, así como un molde de 0,6 mm de espesor. Finalmente, se procedió al moldeo siguiendo el ciclo de la Tabla 3.3.1.

Tabla 3.3.1. Ciclo de moldeo por compresión para la realización de placas

Etapas	Condiciones	Tiempo
1	Precalentamiento de las placas a 235°C	3 min
2	Reblandecimiento del material a 235°C sin aplicación de presión	30 s
3	Compresión y descompresión hasta 20 bar	1 min
4	Compresión y descompresión hasta 40 bar	1,5 min
5	Enfriamiento a 20°C	3 min

4. Metodología experimental

4.1. Caracterización reológica

La morfología de una mezcla inmiscible de polímeros está directamente relacionada con el comportamiento reológico de sus componentes separados. Por este motivo, se ha determinado el comportamiento reológico de los tres materiales puros para predecir la morfología de las mezclas y la composición de la mezcla en la que se produce la inversión de fases.

Para ello, se realizó un análisis de reometría dinámica (RDA), utilizando un reómetro dinámico (AR-G2) sobre las materias puras (i.e. PLA, PLA_{REX}, PA en forma de granza) bajo una atmósfera de N₂, utilizando la configuración de platos paralelos con un espacio entre platos constante de 1 mm. Previamente al ensayo, la granza fue secada en vacío durante la noche a 55 °C sobre gel de sílice. Las mediciones se realizaron a pequeñas deformaciones para asegurar que la respuesta del material se encontrara en el régimen viscoelástico lineal (LVR). Barridos dinámicos de frecuencia fueron llevados a cabo a 235 °C (temperatura de procesamiento de la mezcla), en rangos de frecuencia (ω) situados en $0,628 < \omega < 628$ rad·s⁻¹ (5 puntos por década) bajo condiciones de deformación controladas (2 %, LVR).

Entre los modelos disponibles para predecir la composición en la inversión de fases, $\phi_{2,PI}$, la ecuación de Paul y Barrow es la más comúnmente utilizada [27]–[29]. La validez de esta ecuación que describe $\phi_{2,PI}$ en términos de fracciones volumétricas y viscosidades ha sido ampliamente confirmada en varios estudios para mezclas inmiscibles con ratios de viscosidad, λ , cercanos a la unidad [30]–[32]. Sin embargo, hay varias discrepancias entre las predicciones de $\phi_{2,PI}$ y las observaciones morfológicas para sistemas mezclados con diferencias significativas en sus viscosidades [30], [33]–[35].

En el presente proyecto, el modelo de Utracki [33] fue preferido para la predicción de $\phi_{2,PI}$ puesto que $\lambda = \eta_{PA}/\eta_{PLA} \neq 1$ (véase Gráfico 5.1.2 y Tabla 5.1.1). Este modelo ha sido utilizado con éxito para predecir $\phi_{2,PI}$ en mezclas con λ distintas a la unidad [30], [33]–[35] y se basa en la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y la fracción volumétrica máxima de empaquetamiento siguiendo la Ec. 2.

$$\lambda = \left[\frac{\phi_m - \phi_{2,PI}}{\phi_m - \phi_{1,PI}} \right]^{[\eta]\phi_m} \quad (\text{Ec. 2})$$

Dónde $\lambda = |\eta_{PA}^*|/|\eta_{PLA}^*|$ a la velocidad de cizalladura utilizada para la preparación de la mezcla, $\phi_{2,PI}$, la fracción volumétrica del PLA o PLA_{REX} en el punto de inversión de fases y $\phi_{2,PI} = 1 - \phi_{1,PI}$.

En el rango $0,1 \leq \lambda \leq 10$, la Ec. 2 expandida en series de MacLaurin y truncada en el segundo término puede ser aproximada como la Ec. 3.

$$\phi_i = \frac{1 - \log(\lambda)/[\eta]}{2} \quad (\text{Ec. 3})$$

Basándonos en datos publicados de los puntos de inversión de fases para varios termoplásticos y elastómeros, Utracki reportó un valor óptimo para $[\eta]$ en 1,9 [33].

La elasticidad en las partículas esféricas o la matriz puede ser representada por el número de Weissenberg (Wi), el cual se utiliza a menudo como criterio de la elasticidad de una mezcla. En flujo de cortante simple, el número de Weissenberg da el ratio de las fuerzas elásticas sobre las viscosas. En el caso de un fluido de Maxwell, puede ser escrito como muestra la Ec. 4.

$$Wi = \lambda \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 4})$$

Dónde λ es el tiempo de relajación de Maxwell y $\dot{\gamma}$ la tasa de cizallamiento.

Asumiendo que la regla de Cox-Merz pudiera ser aplicada en todos los materiales investigados, $\lambda(\omega) = \lambda(\dot{\gamma})$ (con ω en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ y $\dot{\gamma}$ en s^{-1}), la elasticidad de los polímeros para cada tasa de cizallamiento puede ser expresada según la Ec. 5.

$$Wi(\dot{\gamma}) = \lambda(\omega) \times \omega = \frac{\eta''(\omega)}{G''(\omega)} \omega = \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \quad (\text{Ec. 5})$$

A continuación, el ratio de elasticidad para cada tasa de cizallamiento podría ser calculado por la Ec. 6.

$$k' = \frac{Wi_d(\omega)}{Wi_m(\omega)} \quad (\text{Ec. 6})$$

Siendo Wi_d , el número de Weissenberg de la fase en forma de gotas y Wi_m el de la matriz. Este ratio es utilizado por varios autores [36]–[38] para cuantificar las propiedades elásticas de varias mezclas de polímeros viscoelásticos. Un número de Weissenberg inferior a la unidad indica un comportamiento dominado por las fuerzas viscosas (i.e. como el de un líquido) mientras que valores superiores a la unidad indican un comportamiento dominado por las fuerzas elásticas (i.e. como el de un sólido) [39].

4.2. Caracterización morfológica

El análisis de morfología de las mezclas se realizó mediante obtención de imágenes a través de un microscopio electrónico de barrido (JEOL, JSM-7001F) operando a 2kV en vacío. Las muestras fueron metalizadas previamente a su visualización durante 40 segundos usando un recubrimiento por pulverización de platino-paladio (80 wt.%/20 wt.%).

Se analizaron tres tipos de probetas, en primer lugar, probetas fracturadas criogénicamente. La fractura criogénica se llevó a cabo sumergiendo las probetas en nitrógeno líquido durante 3 minutos seguido de la rotura de las muestras con la finalidad de obtener una superficie de fractura sin deformación plástica que sea limpia y fácil de observar con el microscopio. Sobre una parte de estas probetas se aplicó un ataque químico (véase sección 4.3).

Para acabar, se visualizaron probetas de tracción correspondientes a las mezclas de PLA/PA y PLA_{REX}/PA 80/20 y 50/50.

4.3. Ataque químico y análisis de imagen

Con el propósito de observar la dispersión de la fase de PA eliminando la matriz de PLA se llevó a cabo un ataque químico. Para ello, se utilizó una mezcla 2:1 vol.% de metanol y agua respectivamente, con una concentración de 1 g/L de NaCl. Se mantuvieron las muestras sumergidas en la disolución durante una semana y a temperatura ambiente. Finalmente, se limpiaron con agua destilada y se almacenaron para su posterior observación.

Para el tratamiento de las imágenes obtenidas sobre la fase secundaria se utilizó el software ImageJ (versión 1.52a), y se calculó el diámetro medio en masa siguiendo la Ec. 7 así como el número de partículas en una superficie de 108 μm².

$$\overline{d_w} = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (\text{Ec. 7})$$

Dónde n es el número de partículas con un diámetro d.

4.4. Caracterización térmica

La caracterización térmica se efectuó mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido en una máquina DSC (Perkin Elmer Pyris 1) conectada a un sistema de refrigeración. Las temperaturas y el calor de fusión fueron calibrados con indio a 10 °C/min y la capacidad calorífica con zafiro. Los ensayos se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno, y, usando cantidades comprendidas entre los 5 y 6 miligramos de material extraído de las placas moldeadas. Se utilizaron capsulas estándares de aluminio para la introducción de las muestras en el calorímetro. El ciclo térmico que se aplicó durante el ensayo se describo a continuación (Gráfico 4.4.1):

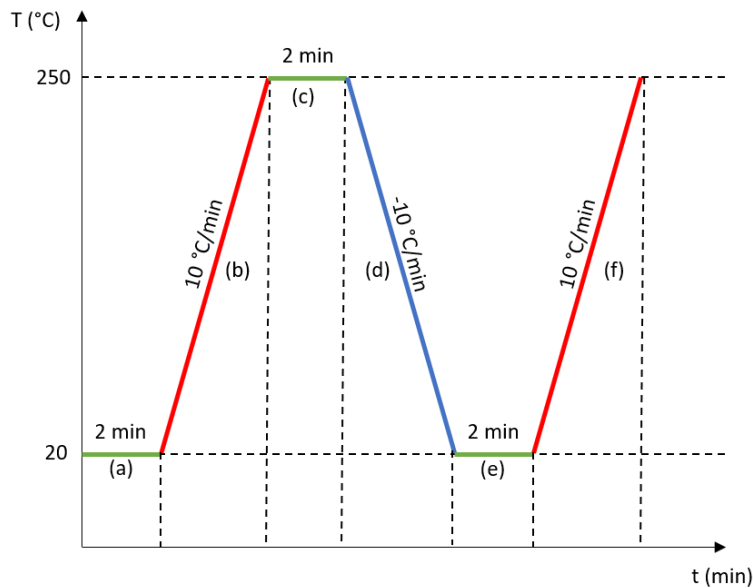


Gráfico 4.4.1. Ciclo térmico aplicado durante el ensayo DSC.

- (a) **Isoterma** a 20°C durante 2 minutos.
- (b) **Primer calentamiento** hasta 250°C a 10°C/min.
- (c) **Isoterma** a 250°C durante 2 minutos. Estabilización de la muestra a la temperatura deseada y eliminación de la historia termo-mecánica previa.
- (d) **Enfriamiento** hasta 20°C a 10°C/min para obtener una historia térmica controlada y conocida.
- (e) **Isoterma** a 20°C durante 2 minutos.
- (f) **Segundo calentamiento** hasta 250°C a 10°C/min. Se obtienen las transiciones térmicas intrínsecas del material de interés.

Finalmente, a través del software TA Instruments Universal Analysis 2000, se determinaron los siguientes parámetros térmicos para las distintas transiciones observadas:

- La **temperatura de transición vítrea (°C), T_g** , determinada mediante su punto medio.
- La transición de cristalización en frío consta de dos parámetros: la **temperatura de cristalización en frío (°C), T_{cc}** , que conforma la temperatura pico, y la **entalpía de cristalización en frío (J/g), ΔH_{cc}** , que es el área integrada de la curva perteneciente a esta transición.
- La transición de fusión contiene dos parámetros a considerar: la **temperatura de fusión (°C), T_m** , que en ocasiones consta de dos picos exotérmicos, en estos casos se utilizará la nomenclatura T_{mp1} para el menor y T_{mp2} para el máximo, y la **entalpía de fusión (J/g), ΔH_m** , calculada mediante integración del área correspondiente a los picos de fusión.
- Del proceso de cristalización durante el enfriado se extraen: la temperatura de cristalización (°C), T_c , y la entalpía de cristalización (J/g), ΔH_c , asociada.
- Para acabar, se calcula el **grado de cristalización (%), X_c** , utilizando la Ec. 8.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times \phi_i} \times 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde ΔH_m^0 es la entalpía de fusión del polímero 100 % cristalino, de valor 93,6 J/g para el PLA [40] y 254 J/g en el caso de la PA [41] y ϕ_i siendo el contenido de PLA o PA en la mezcla considerada.

4.5. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se efectuó mediante ensayos de tracción uniaxial siguiendo la norma UNE EN ISO 527:2012 [42]. Las probetas tipo 1BA fueron troqueladas inmediatamente después del moldeo de las placas, para evitar la generación de defectos como crazes en el borde de la probeta (Figura 4.5.1).

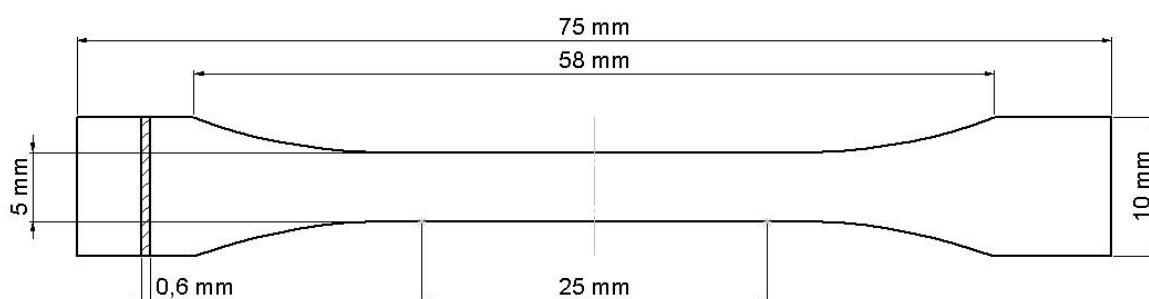


Figura 4.5.1. Probeta tipo 1BA con las medidas nominales.

Posteriormente, se realizaron las mediciones oportunas de espesor y anchura sobre las probetas para la realización de los ensayos y se dejaron envejecer durante una semana a temperatura ambiente para que el proceso de envejecimiento físico del PLA llegase al equilibrio y para asegurarnos de que la PA alcanzara la saturación por humedad.

Los ensayos fueron realizados con una máquina de ensayos universales (Galdabini Sun 2500) equipada con una célula de carga de 1 kN. Las mediciones del desplazamiento de la zona estrecha de la probeta se llevaron a cabo con un video extensómetro (OS-65D CCD) así como con su respectivo software para Windows (Messphysik, Fürstenfeld). El módulo fue determinado a 1 mm/min mientras que el comportamiento mecánico global fue determinado a 10 mm/min.

En cada ensayo se recogieron los valores de la fuerza, el desplazamiento observado a través del video extensómetro y el desplazamiento de las mordazas. A partir de estos datos se calcularon los valores de tensión y deformación ingenieril siguiendo el procedimiento especificado en la norma ISO 527-2:2012 (Ec. 9, Ec. 10).

$$\sigma = \frac{F}{H \cdot B} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

σ = Tensión ingenieril (MPa)

F = Fuerza aplicada de la probeta (N)

H = Espesor de la probeta (mm)

B = Anchura de la probeta (mm)

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde:

ε = Deformación de la probeta

ΔL = Desplazamiento del cabezal o desplazamiento entre marcas de referencia medido con el extensómetro (mm).

L_0 = Longitud inicial entre mordazas para el cálculo de grandes deformaciones y entre marcas de referencia para el cálculo del módulo (mm).

El **módulo de Young (MPa), E**, fue calculado siguiendo los dos procedimientos especificados en la norma UNE EN ISO 527:2012, mediante el cálculo de la pendiente de una recta secante o el de la pendiente de una recta de regresión [42]. Por otro lado, a partir de las curvas de tensión-deformación ingenieril, se determinará el **límite elástico (MPa), σ_y** , la **deformación en el límite elástico (%), ε_y** , y la **deformación en la rotura (%), ε_b** .

5. Resultados

5.1. Estabilidad a altas temperaturas y predicción de la morfología

El objetivo inicial es modificar el comportamiento reológico del PLA en el fundido, para ello, se analizarán dos grados de PLA distintos, con la finalidad de seleccionar el más adecuado para procesar las mezclas.

5.1.1. Efecto del agente epóxido multifuncional y de los antioxidantes en la estabilidad del fundido del PLA a altas temperaturas

Se analiza la estabilidad térmica de los materiales a lo largo del procesado, el efecto de la adición de extensor de cadena y del uso de antioxidantes sobre ésta. Para ello se monitoreó el esfuerzo de torsión con el tiempo durante un tiempo de 30 minutos como muestra el Gráfico 5.1.1. La evolución de las temperaturas en el tiempo se puede consultar en el Anexo A1.

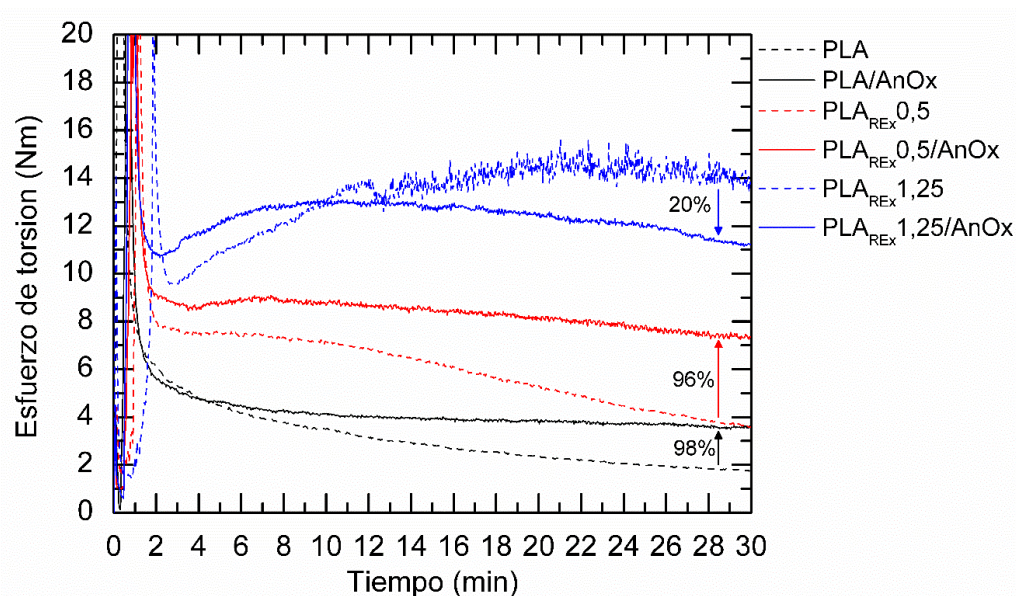


Gráfico 5.1.1. Efecto a) del contenido de agente reactivo y b) de la adición de la mezcla antioxidante en los valores de torque vs temperatura. AnOx = antioxidante.

De acuerdo con el Gráfico 5.1.1 el esfuerzo de torsión del PLA y del PLA_{REX} 0,5 sin antioxidante disminuye de forma monótona a lo largo del procesado. Esto podría indicar la degradación del PLA mediante dos o más mecanismos.

No obstante, el PLA_{REX} 0,5 muestra un toque superior. Esto puede obedecer a la formación de ramificaciones en el PLA, provenientes de su reacción con el extensor de cadena a medida que el PLA

se degrada lo cual induce un incremento de la viscosidad, que, a su vez, está directamente relacionada con el torque. En el caso del PLA_{REX}1,25 vemos como el par de torsión incluso aumenta a lo largo del tiempo hasta el minuto 9, seguramente como consecuencia de una mayor cantidad de extensor de cadena. La Figura 5.1.1 muestra las reacciones teniendo lugar entre el PLA y el extensor de cadena y la estructura molecular adquirida después de éstas.

También podemos observar en el Gráfico 5.1.1 la presencia de fluctuaciones en la evolución de los esfuerzos de torsión del PLA_{REX}1,25 a partir del minuto 11. Este fenómeno ha sido previamente discutido por Y. M. Corre et al. [43], y vinculado al pegue y despegue del polímero en la pared del mezclador interno debido a un aumento de su elasticidad en el fundido.

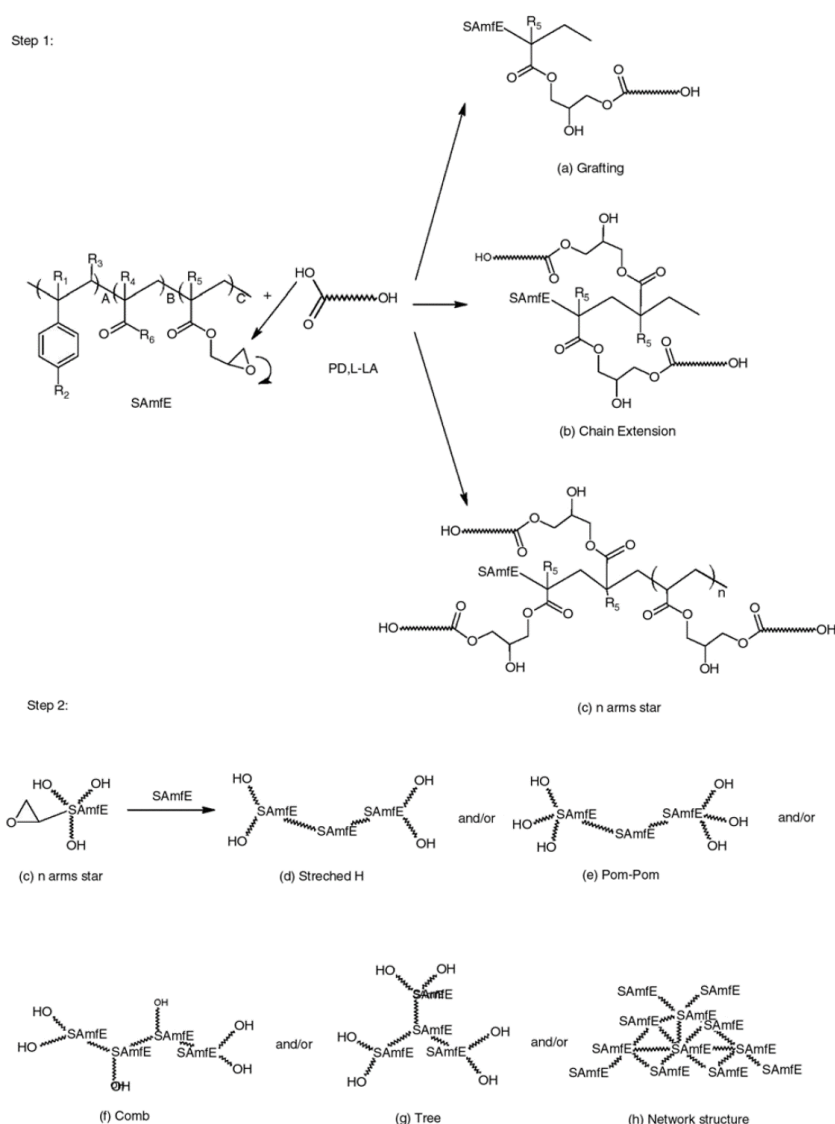


Figura 5.1.1. Esquema de las tres posibles (a, b, c) reacciones teniendo lugar entre el agente epóxido multifuncional (SAMfE), seguido por las posibles estructuras topológicas (d, e, g, f) creadas para tiempos de reacción superiores [44].

En segundo lugar, podemos evaluar el efecto del antioxidante en la estabilidad en el tiempo. El esfuerzo de torsión al minuto 30 aumenta un 98 % y un 96 % al añadir antioxidante en el caso del PLA y del PLA_{REx0,5} respectivamente, lo cual sugiere una mayor estabilidad en ambos casos respecto al polímero sin aditivos. Sin embargo, en el caso del PLA_{REx1,25} éste disminuye en un 20 %. Al introducir el antioxidante, que actúa sobre los mismos grupos funcionales que el extensor de cadena, es posible que se produzca una competición entre ambas reacciones y, por lo tanto, la M_w y, consecuentemente, la viscosidad del PLA, sea menor.

Respecto a lo anteriormente discutido, solamente el PLA_{REx0,5} se seguirá usando a lo largo de todo el análisis.

5.1.2. Cambios reológicos y predicción de la morfología desarrollada

El Gráfico 5.1.2 compara la viscosidad compleja en función de la frecuencia angular para los materiales puros de PLA y PA seleccionados frente a la del PLA_{REx} a 235 °C, i.e. temperatura utilizada en el procesado y moldeo. En este caso específico, la viscosidad compleja, que fue determinada utilizando barridos dinámicos de frecuencia, puede ser relacionada con la viscosidad en cizalla asumiendo la validez de la regla de Cox-Merz [45].

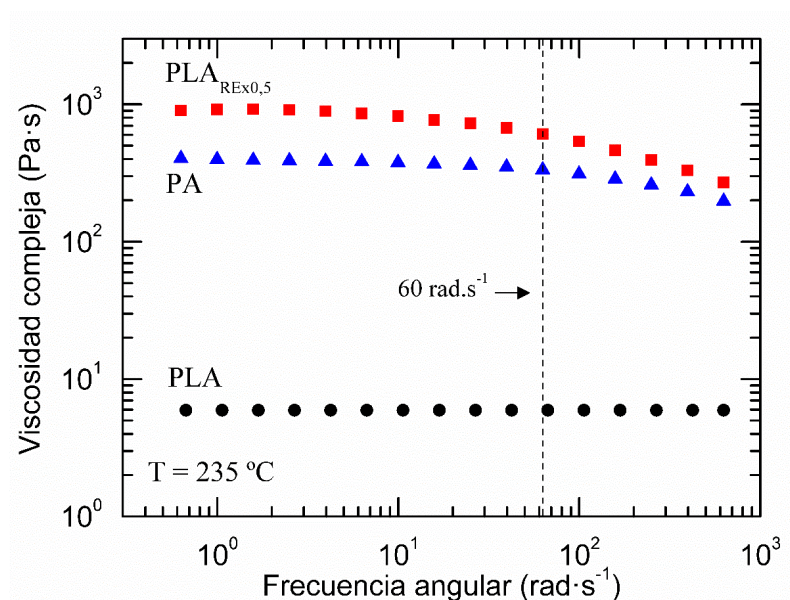


Gráfico 5.1.2. Influencia del procesado reactivo en la viscosidad compleja del PLA_{REx}.

A la temperatura de procesado de 235 °C, el PLA exhibe un comportamiento Newtoniano en todo el rango de frecuencias angulares consideradas, mientras que la PA muestra un comportamiento típico de fluido pseudoplástico. Asimismo, cabe constatar, que la viscosidad compleja de la PA es

considerablemente superior a la del PLA en todo el rango experimental. Este comportamiento es indicativo de un ratio de viscosidad $\lambda = \eta_{PA}/\eta_{PLA} > 1$. En otras palabras, es probable que las mezclas PLA/PA formen una morfología dispersa, con el PLA como fase continua y la PA como fase secundaria (i.e. partículas esféricas).

La viscosidad compleja a alrededor de 60 rad/s (o 60 s⁻¹ aplicando el la regla de Cox-Merz) fue elegida para calcular λ , ya que se considera representativa de la velocidad máxima de cizalladura a una velocidad rotor de 50 rpm en el mezclador interno que es empleado para la preparación de las distintas mezclas (véase apartado 3.2). Específicamente, la velocidad máxima de cizalla fue determinada utilizando la metodología desarrollada por Bousmina et al. [46]. En cuanto a las mezclas PLA/PA, el valor teórico de $\phi_{2,PI}$ no pudo ser calculado ya que presentan un ratio de viscosidad $\lambda > 1$ (véase sección 4.1).

La Tabla 5.1.1 recoge los resultados obtenidos en la predicción de la morfología.

Tabla 5.1.1. Ratios de viscosidad y elasticidad calculados a 60 rad/s (o 60 s⁻¹ utilizando la regla de Cox-Merz).

Código del material	$ \eta^* $ $\omega \approx 60 \text{ rad/s, } 235 \text{ }^\circ\text{C}$ (Pa·s)	λ^a	$\phi_{2,PI}$ (vol.%)	$W_{2,PI}^b$ (wt. %)	Wi^c	k'^d
PLA	5,9	58	-	-	0,006	31,7
PLA _{REX}	604,4	0,57	56	60	0,43	0,44
PA 6.10	342	-	-	-	0,19	-

^a $\lambda = \eta_{PA}/\eta_{\text{fase mayoritaria}}$, siendo el PLA o PLA_{REX} la fase mayoritaria para las bio-mezclas basadas en PLA y PLA_{REX}, respectivamente.

^b Las densidades del PLA/PLA_{REX} y la PA utilizadas fueron 1,24 y 1,05 g/cm³ respectivamente.

^c Número de Weissenberg, calculado usando la Ec. 5.

^d Ratio de elasticidad, calculado usando la Ec. 6.

El principal desafío es desplazar $\phi_{2,PI}$ hacia contenidos más elevados de PLA con la finalidad de poder producir mezclas de PLA/PA biobasadas con un contenido predominante de PLA. Consecuentemente, el comportamiento del flujo del PLA fue modificado mediante extrusión reactiva utilizando un epóxido multifuncional (véase sección 3.1).

Como puede observarse en el Gráfico 5.1.2, el PLA_{REX} exhibe una viscosidad de cizalladura significativamente superior a la del PLA y la PA en todo el rango del ensayo. El PLA_{REX} presenta, asimismo, un comportamiento pseudoplástico. La diferencia es atribuida a una alteración de la movilidad molecular debido a las reacciones químicas que tienen lugar entre el PLA y el extensor de cadena. Puesto el extensor es un agente reactivo multifuncional, varias cadenas de PLA pueden estar unidas químicamente a una sola molécula de Joncryl mediante la extensión de cadena o reacciones de entrecruzamiento. Las complejas modificaciones topológicas generadas, junto con un número

creciente de interacciones y entrelazamientos por cadena (i.e. mayor M_w) conducen a una disminución de la tasa de relajación molecular, por lo tanto, mejorando las propiedades de flujo del PLA_{REX} [44].

El PLA_{REX} presentó mayores valores de $|\eta^*|$ a 60 rad/s al igual que la poliamida como muestra el Gráfico 5.1.2. Por lo tanto, el λ disminuye en este caso significativamente para las mezclas de PLA_{REX}/PA, desplazando el valor teórico de $\phi_{2,PI}$ hacia un contenido de PLA_{REX} del 60 wt.%.

El Gráfico 5.1.3 compara los módulos de almacenamiento y de pérdida en función de la frecuencia angular para los grados seleccionados de PLA y PA a los del PLA_{REX} a una temperatura de 235 °C. El número de Weissenberg, Wi , así como el ratio de elasticidad, k' , son calculados a 60 rad·s⁻¹ y recogidos en la Tabla 5.1.1.

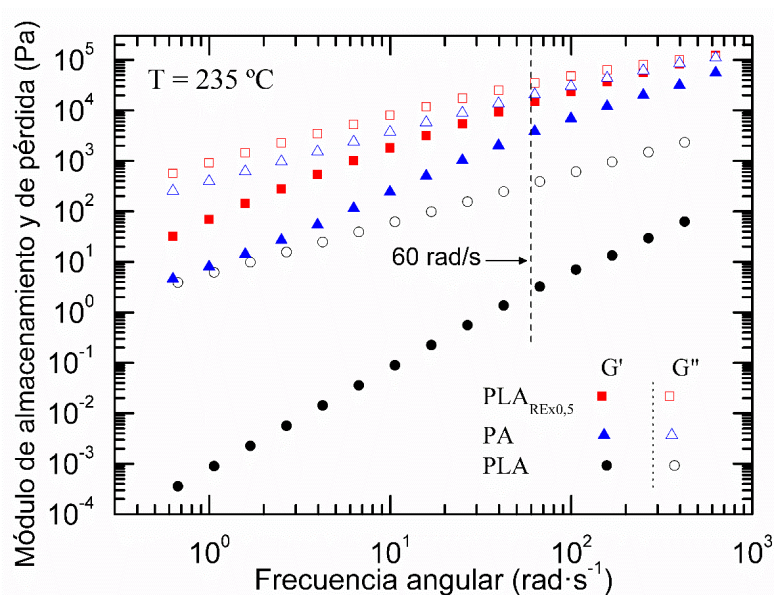


Gráfico 5.1.3. Influencia del procesamiento reactivo en los módulos de almacenamiento y de pérdida del PLA_{REX}.

5.2. Procesamiento usando un mezclador interno

Primeramente, se analizan los resultados correspondientes a las mezclas de PLA. Como podemos ver en el Gráfico 5.2.1, puesto que la poliamida tiene un torque mayor respecto al PLA, se constata una clara tendencia de las mezclas a aumentar el torque con la cantidad de poliamida. Los resultados relativos a la poliamida demuestran un aumento del torque en el tiempo a partir de los 6 minutos, debido a la formación de enlaces de hidrógeno por parte de la PA [47], sin embargo, en el minuto 22 se alcanza un límite, a partir del cual el par de torsión decrece, debido a una viscosidad demasiado alta, que da lugar, probablemente, a una posible degradación termo-mecánica.

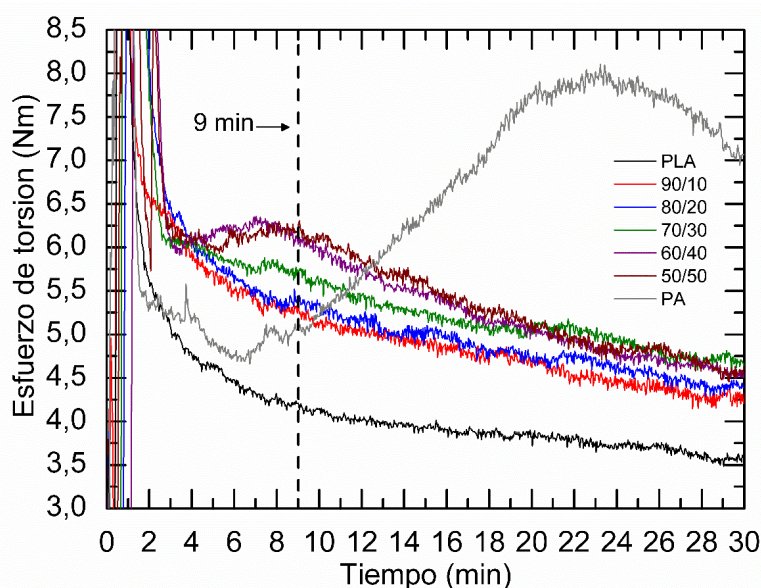


Gráfico 5.2.1. Evolución del torque en el tiempo en mezclas de PLA/PA. La línea discontinua marca el tiempo de mezcla óptimo.

El Gráfico 5.2.2 muestra que la tendencia observada en la evolución del torque en el tiempo en el caso del PLA_{REX} es inversa a la comentada anteriormente. Al aumentar la cantidad de PLA_{REX} en la mezcla el torque aumenta puesto que en este caso el torque es mayor en el PLA_{REX} puro que en la PA. La mezcla 50/50 muestra un cambio de pendiente alrededor del minuto 10, así como una textura distinta al resto al extraerla del mezclador, esto, podría indicar un cambio en la morfología de la muestra y será consecuentemente discutido en el análisis morfológico.

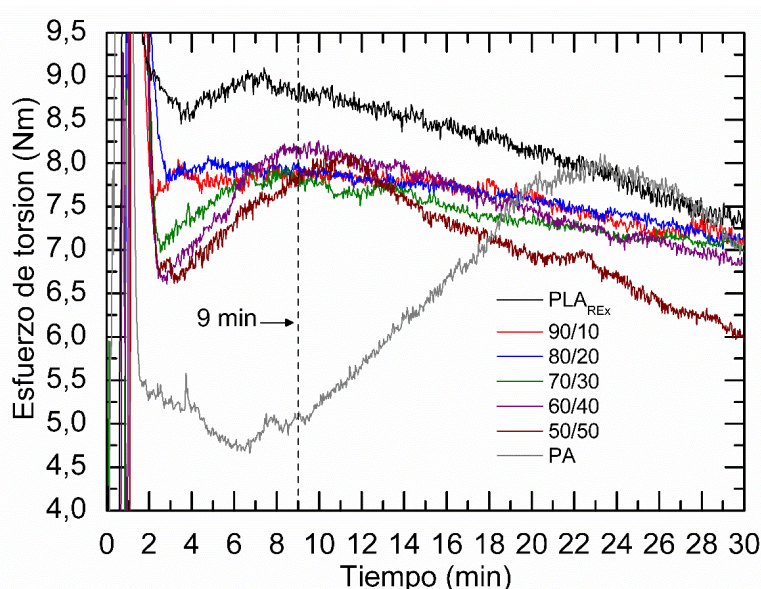


Gráfico 5.2.2. Evolución del torque en el tiempo en mezclas de PLA_{REX}/PA. La línea discontinua marca el tiempo de mezcla óptimo.

Con tal de que el esfuerzo de torsión se encuentre alrededor del máximo y para minimizar reacciones secundarias como la gelificación o reacciones de termooxidación avanzadas, se fija el tiempo óptimo de mezcla en 9 minutos y se procesan las mezclas convenientemente manteniendo el resto de los parámetros en los mismos valores que los utilizados para el análisis.

5.3. Efecto del cambio en el comportamiento reológico de la matriz en la morfología desarrollada

Las propiedades de la mezcla final son altamente dependientes de la morfología inducida, en este apartado se discuten las diferencias morfológicas observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) entre las distintas composiciones en las muestras analizadas.

En primer lugar, estudiamos los resultados sobre la superficie de fractura criogénica que podemos contemplar en la Figura 5.3.1. Las micrografías obtenidas muestran, hasta un 40 wt.% de PA, la esperada estructura de dos fases (partículas esféricas/matriz). Además, la morfología observada, en la que la PA se encuentra en forma de gotas incrustadas en una matriz de PLA, confirma la inmiscibilidad de este tipo de mezclas. Por otro lado, como se puede apreciar sobre la fractura criogénica, se ha producido un vaciado de la matriz inducido por los esfuerzos presentes durante la fractura por el cual la fase secundaria de poliamida es desprendida. Este comportamiento es indicativo de una adhesión interfacial débil entre ambos componentes. Estas observaciones se encuentran también presentes, aunque en menor medida, en las mezclas de PLA_{REX}/PA.

Una vez superado el 50 wt.% de PA, se observan grandes dominios continuos de PA, lo que sugiere una posible co-continuidad en las mezclas. Sin embargo, estos dominios parecen más finos en el caso del PLA_{REX}.

No obstante, cabe la posibilidad de que se malinterpreten las micrografías a causa de tratarse de una imagen de dos dimensiones con poca separación entre ambos polímeros. Para confirmar este análisis, por lo tanto, se efectuó un ataque químico sobre las muestras de PLA_{REX}/PA fracturadas criogénicamente con la finalidad de obtener información más concreta sobre la dispersión de la fase de PA. Con el propósito de poder comparar los resultados, este mismo procedimiento se siguió con las mezclas de PLA/PA.

La Figura 5.3.2 revela la microestructura de la fase de poliamida restante después del ataque químico selectivo sobre la respectiva matriz. Es posible constatar la inexistencia de restos de PLA en todas las micrografías, lo que sugiere que las partículas de PA se encuentran suspendidas uniformemente en la matriz de PLA y apoyadas mutuamente.

En cuanto a las mezclas basadas en PLA, se confirma que para las formulaciones del 10 y 20 wt.% solo se aprecian partículas esféricas, las cuales aumentan su diámetro con el contenido de PA, como expone la Tabla 5.3.1, desde los 44 a los 64 μm . A partir de estas composiciones, aparecen partículas elongadas (30 wt. % de PA) y microfibrillas (40 wt.% PA) que coexisten con partículas esféricas de mayor tamaño. Finalmente, contrariamente a lo observado en el análisis de las muestras fracturadas criogénicamente sin ataque químico, la mezcla PLA/PA 50/50 contiene partículas esféricas de poliamida de gran tamaño.

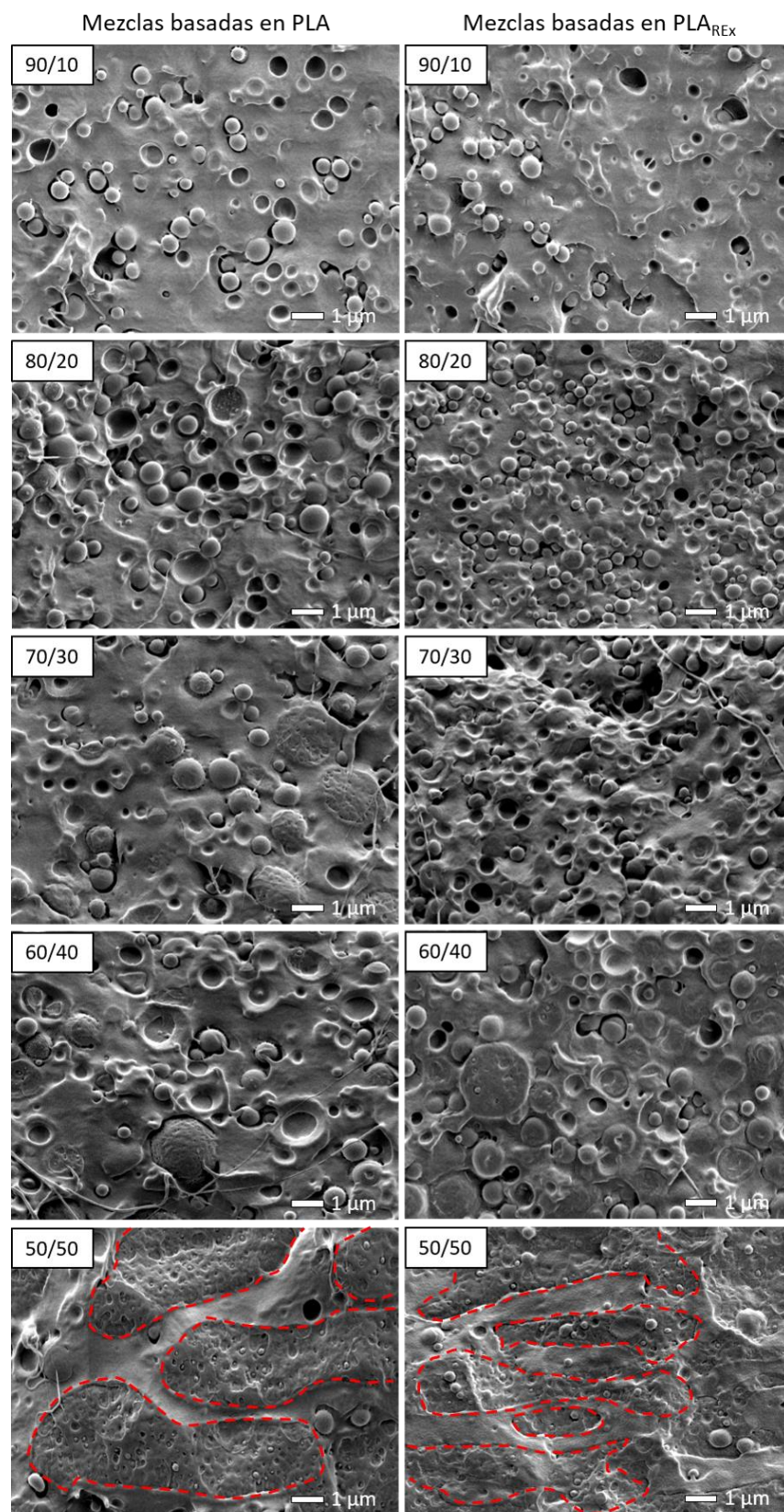


Figura 5.3.1. Imágenes SEM (x10000) de la superficie de fractura criogénica. Las líneas discontinuas rojas delimitan los dominios de PA.

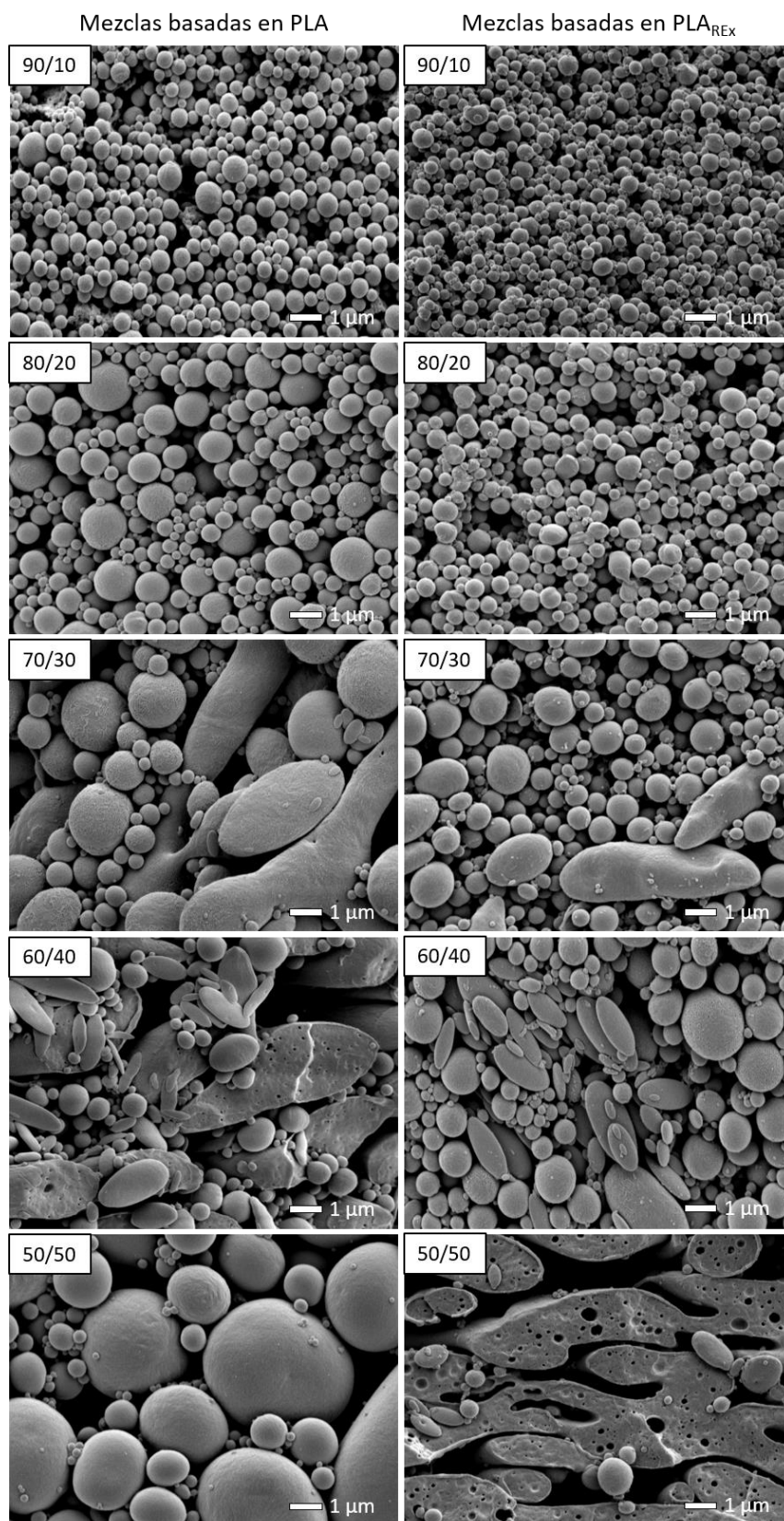


Figura 5.3.2. Imágenes SEM (x10000) de la superficie de fractura criogénica después del ataque químico.

Tabla 5.3.1. Cálculo del diámetro promedio obtenido en las mezclas y del número de partículas en la superficie observada.

Mezcla	$\overline{d_w}$ (μm)	Número total de partículas/superficie investigada*
PLA/PA 90/10	0,44	419
PLA _{REX} /PA 90/10	0,36	775
PLA/PA 80/20	0,64	324
PLA _{REX} /PA 80/20	0,50	384

*Area = 108 μm^2 .

Con la modificación del comportamiento reológico del PLA mediante la adición del extensor de cadena se producen cambios significativos.

En el rango de composiciones de PLA_{REX} 90 – 80 wt.%, las partículas de PA dispersas son más pequeñas que en el caso de las mezclas basadas en PLA y en mayor concentración como se aprecia en el Gráfico 5.3.1 y la Tabla 5.3.1 respectivamente. Este efecto ha sido previamente observado por Cailloux et al. [48] que, utilizando PA 10.10 en lugar de PA 6.10, obtuvieron una reducción del diámetro medio en masa de las partículas de PA de un 75 y un 86 % en las formulaciones de 10 y 20 wt.% de PA 10.10 respectivamente.

Incrementar el contenido de la PA de 10 a 20 wt.% de PA también aumentó el diámetro medio en masa de las partículas desde los 0,36 μm iniciales hasta los 50 μm . En las formulación del 70 y 60 wt.% de PLA_{REX} se aprecia la coexistencia de partículas esféricas de PA junto con partículas elongadas. Sin embargo, estas partículas tienen un tamaño menor en comparación con sus respectivas mezclas basadas en PLA. Por último, para un contenido del 50 wt.% de PA observamos una morfología co-continua, y, por lo tanto, la proximidad de las composición en la que se produce la inversión de fases.

Los resultados referentes al comportamiento reológico del material (véase apartado 5.1.2) mostraron grandes diferencias en los valores de λ y k' entre el PLA y el PLA_{REX} como matriz. En presencia de PLA, tanto el ratio de elasticidad como el de viscosidad son muy elevados. Durante el procesado, el hecho de que la elasticidad de la matriz sea inferior al de la fase dispersa hace imposible la rotura de las grandes partículas esféricas tamaños en menores, dando lugar a una morfología gruesa y heterogénea. En lo que concierne a las biomezclas de PLA_{REX}, los ratios de elasticidad y viscosidad son menores que la unidad. En este caso, tanto la viscosidad como la elasticidad de la matriz es mayor que la de la fase secundaria de PA, como se muestra en la Tabla 5.1.1. Por lo tanto, es probable que el campo local de cizallamiento aplicado a una partícula esférica aumente durante el mezclado; favoreciendo, pues, la rotura de las gotas de PA y la minimización de la coalescencia durante el mezclado. Estos cambios conducen a morfologías más finas y homogéneas en comparación a las biomezclas basadas en PLA, como muestra el Gráfico 5.3.1.

Los cambios morfológicos observados con la modificación de la matriz de PLA, por lo tanto, están acordes con los resultados de reología reportados en la Tabla 5.1.1. No obstante, la predicción de la composición en la que se produce la inversión de fases no ha coincidido con los resultados obtenidos.

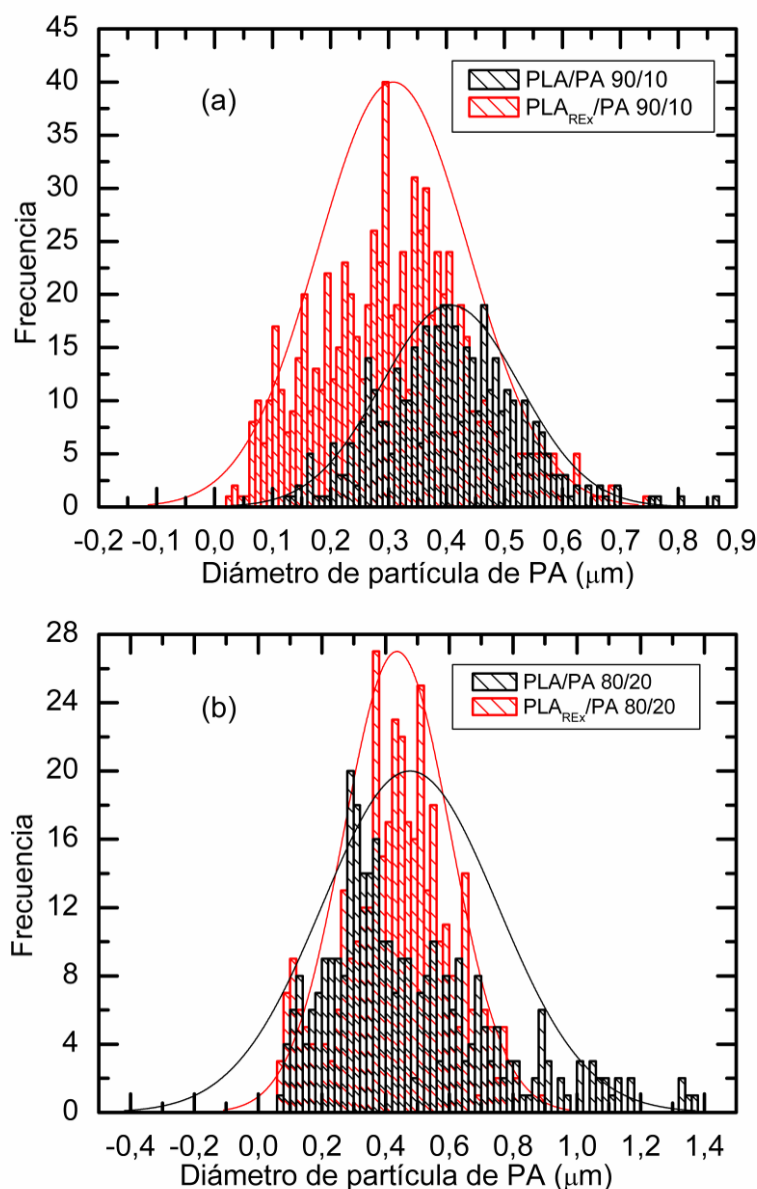


Gráfico 5.3.1. Análisis cuantitativos del diámetro medio en masa de las partículas de PA en las composiciones de PLA y PLA_{REX} (a) 90/10 y (b) 80/20.

Las imágenes a menores aumentos han sido recogidas en el Anexo A2.

5.4. Propiedades térmicas

5.4.1. De las placas procesada

En el Gráfico 5.4.1 se presentan los termogramas correspondientes al primer calentamiento de las mezclas basadas en PLA y en PLA_{REX}, respectivamente. En la Tabla 5.4.1 se muestran los parámetros o propiedades que caracterizan las transiciones térmicas observadas en los termogramas de esta figura (véase sección 4.4 para familiarizarse con la nomenclatura usada para cada parámetro).

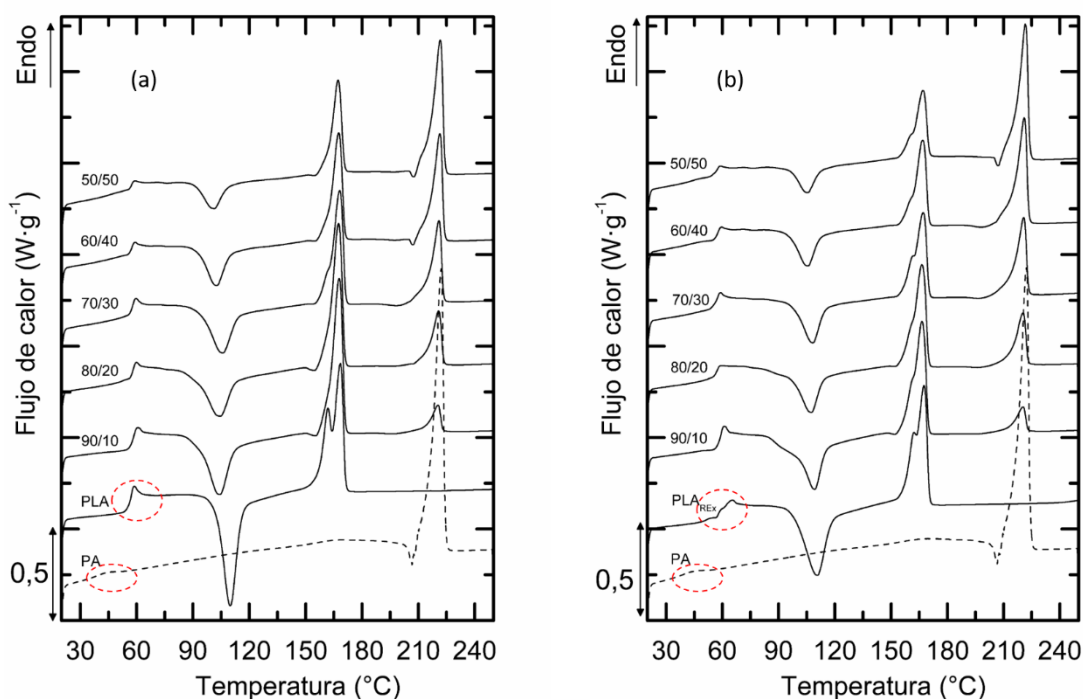


Gráfico 5.4.1. Comportamiento térmico a 10°C/min de las mezclas basadas en PLA (a) y PLA_{REX} (b) durante el primer calentamiento. En rojo aparecen señaladas las señales correspondientes a la T_g del PLA, PLA_{REX} y la PA

Como reportado en la literatura [49], la baja cinética de cristalización del PLA y PLA_{REX} frente a la alta velocidad de enfriamiento aplicada durante el procesado (≈ -50 °C/min) conlleva la obtención de muestras amorfas ($X_c = 0\%$). En comparación, usando las mismas condiciones de procesamiento, la PA empleada desarrolla un 23 % de cristalinidad. Al comparar las propiedades térmicas del PLA y del PLA_{REX}, se observa que la región de transición vítrea no presenta variaciones relevantes. En cambio, se observan diferencias en el proceso de cristalización en frío. Al modificar el PLA con el extensor de cadena mediante extrusión reactiva, dicha transición se vuelve más ancha, producto de una mayor heterogeneidad en los tamaños de cadenas cristalizables. Similarmente, la entalpía asociada a ese proceso se ve reducida debido a la introducción de defectos microestructurales (puntos de ramificación), que dificultan el ordenamiento espacial de las cadenas [50]. Respecto a la fusión de estas

Tabla 5.4.1. Propiedades térmicas determinadas a partir de los termogramas del C1, E y C2 para todos los materiales procesados.

		Parámetros	PLA	PLA _{REx}	PA	Mezclas basadas en PLA					Mezclas basadas en PLA _{REx}				
						90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
Primer calentamiento (C1)	PLA	T _g (°C)	57,1	58	-	58,5	58,3	58,1	57,6	57,1	59,4	57,4	57,7	57,5	57,5
		T _{cc} (°C)	109,7	110,6	-	104,3	104,4	105,8	102,8	101,3	110,6	107,3	108,1	105,6	105,5
		ΔH _{cc} (J/g)	37,6	33,5	-	31	29,1	26,3	17	13,6	29,1	25,5	20,8	16,6	12,5
		T _{mp1} (°C)	161,9	162,2	-	167,8	164,5	168,1	167,6	167,2	167,6	166,3	167,2	166,9	167
		T _{mp2} (°C)	168,5	167,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ΔH _m (J/g)	38,6	34,4	-	33	29,9	26,9	22,1	18,9	30,9	26,7	22,3	20,5	17,0
		X _c (%)	0	0	-	2,4	1,0	1,0	9,1	11,3	2,1	1,6	2,3	6,9	9,6
	PA	T _g (°C)	-	-	39	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
		T _m (°C)	-	-	222,1	220,5	220,9	221,0	221,4	221,6	220,4	220,4	220,7	221	221,5
		ΔH _m (J/g)	-	-	59,2	5,8	11,9	17,9	21,7	28,6	5,9	11,8	17,8	23,2	26,9
		X _c (%)	-	-	23,0	22,5	23,1	23,1	21,0	22,2	22,9	22,9	23,0	22,5	20,9
Enfriamiento (E)	PLA	T _g (°C)	59,4	60,3	-	59,2	59,3	58,8	58	58,4	59,8	59,5	59,6	58,8	56
		T _c (°C)	-	-	-	92,3	94,5	95,1	97,4	98,3	91,8	93,4	95,2	94,6	97,9
		ΔH _c (J/g)	-	-	-	n/a	n/a	n/a	4,7	6,8	n/a	n/a	n/a	2,8	5,7
		X _c (%)	-	-	-	-	-	-	8,3	14,5	-	-	-	4,6	12,2
	PA	T _{c1} (°C)	-	-	194,8	194,3	194,2	194,4	194,5	194,1	-	194,1	193,5	194,8	194,4
		T _{c2} (°C)	-	-	-	125,8	128,6	133,3	128,8	131,2	125,3	126,3	126,1	130,6	-
		ΔH _c (J/g)	-	-	95,8	n/a	n/a	n/a	21,3	32,9	n/a	n/a	n/a	19,9	34,3
		X _c (%)	-	-	37,1	-	-	-	20,6	25,5	-	-	-	19,3	26,6
Segundo calentamiento (C2)	PLA	T _g (°C)	61,3	61,6	-	61,3	61,2	61,3	61,5	61,3	61,6	61,3	61,5	61,3	61
		T _{cc} (°C)	113,5	113,9	-	106,7	105,4	107,8	106,1	102	108,2	107,1	107,4	106,7	98,4
		ΔH _{cc} (J/g)	39,7	35,4	-	32,1	29,2	23,7	17,8	n/a	30,0	26,2	22,5	18,3	n/a
		T _{mp1} (°C)	154,5	161,5	-	150,7	167,1	167,2	166,8	166,5	160	166,6	166,6	166,3	165,9
		T _{mp2} (°C)	168,0	166,6	-	167,0	-	-	-	-	166,8	-	-	-	-
		ΔH _m (J/g)	39,8	35,4	-	32,4	29,9	27,0	22,7	n/a	30,2	26,8	23,5	20,8	n/a
		X _c (%)	0	0	-	0	0	5	8,7	-	0	0	0	4,4	-
	PA	T _{cc} (°C)	-	-	-	-	197,1	197,6	198,3	-	-	195,9	196,4	197,6	-
		ΔH _{cc} (J/g)	-	-	-	-	0,7	1	0,7	-	-	0,5	1	0,9	-
		T _{mp1} (°C)	-	-	211	220,2	220,4	220,7	221	221,5	220	220,2	220,4	220,8	210,5
		T _{mp2} (°C)	-	-	222,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	221,7
		ΔH _m (J/g)	-	-	98,1	5,4	11,9	17,4	22,3	n/a	5,8	12,1	18	22,7	n/a
		X _c (%)	-	-	38	21,0	23,1	22,4	21,6	-	22,4	23,4	23,3	22,0	-

n/a: señales no apreciables o solapadas con otras transiciones térmicas.

muestras, la muestra de PLA presenta un doble pico de fusión bien definido. Este proceso es usualmente atribuido al mecanismo llamado “fusión-recristalización”.

Es decir, la señal a baja temperatura se atribuye a la fusión de los cristales originales mientras que la señal a alta temperatura es producto de la fusión de los cristales previamente fundidos y que han vuelto a cristalizar al calentar la muestra. Respecto a la muestra de PLA_{REX}, ambas señales de fusión se solapan cuyo resultado concuerda con una mayor heterogeneidad en los tamaños de cristales desarrollados al modificar el PLA mediante extrusión reactiva.

Una inspección preliminar de los termogramas del primer calentamiento correspondientes a las mezclas indica ciertas variaciones en el comportamiento térmico del PLA provocadas por la adición de una fase minoritaria de PA y que se resume a continuación:

- *Región de transición vítrea:* Las mezclas basadas en PLA y PLA_{REX} no muestran variaciones apreciables con el aumento del contenido de PA en comparación con las muestras puras de PLA y PLA_{REX}, respectivamente. Estos resultados concuerdan con las evidencias de inmiscibilidad entre la matriz y la fase secundaria obtenidas mediante microscopia. En general, el salto entálpico asociado con la transición vítrea pareciera disminuir a mayor cantidad de segunda fase. Se ha de recordar que la intensidad de la variación del calor específico en T_g está relacionado con la fracción de cadenas poliméricas incluidas en la fase amorfa. Cuanto más alta es la cristalinidad, menos intenso es el salto entálpico. Como ejemplo, compárese la intensidad del salto entálpico en T_g de las muestras amorfas de PLA o PLA_{REX} y de la muestra semi-cristalina de PA ($X_c = 23\%$). Por lo tanto, dicha reducción podría ser atribuida con la disminución de proporción de fase amorfa de PLA o PLA_{REX} al aumentar el contenido de la fase semi-cristalina de PA.

Por otro lado, la intensidad del pico de envejecimiento (relajación entálpico por encima de T_g del PLA o PLA_{REX}) parece ser menor para las formulaciones con 60 y 50 wt.% de PA. Similarmente, se ha de recordar que la intensidad de ese proceso depende principalmente del estado semi-cristalino de la muestra y del tiempo de envejecimiento. En este estudio, puesto que todas las muestras fueron envejecidas por tiempos similares, esa reducción podría atribuirse con el aumento del porcentaje de cristalinidad de la fase de PLA o PLA_{REX} al añadir 40 o 50 wt.% de PA. (véase Tabla 5.4.1).

Finalmente, la T_g de la fase secundaria de PA no se apreció en los diferentes termogramas de las mezclas debido a las bajas proporciones empleadas y al leve salto entálpico mostrado por esta fase semi-cristalina.

- *Cristalización en frío del PLA:* En las mezclas basadas en PLA y PLA_{REX}, el aumento en el contenido de PA conduce a una leve disminución en T_{cc} , una reducción gradual de la intensidad de la señal (menor entalpia de cristalización en frío) y un ensanchamiento del rango de temperatura donde ocurre la transición (hacia la región de menor temperatura). Estos

resultados estarían indicando que la fase secundaria de PA ejerce un efecto nucleante sobre la fase rica en PLA o PLA_{REX}. Con el objetivo de investigar si la fase secundaria de PA aumenta la velocidad de cristalización en frío de la matriz durante un calentamiento controlado, el porcentaje relativo de conversión en función de la temperatura fue calculado entre 85 y 140 °C y reportado en el Gráfico 5.4.2. En un segundo lugar, la tasa máxima de conversión fue calculada para cada formulación y compilada en la Tabla 5.4.2. Los resultados indican una disminución de la tasa máxima de conversión ($\approx -30\%$) al modificar el PLA mediante extrusión reactiva. Una tendencia similar ya fue reportada por nuestro grupo de investigación [50] y se debe principalmente a la modificación de la arquitectura molecular linear del PLA en una más compleja (ej. ramificada) cuya dificulta el ordenamiento espacial de las cadenas. Respecto a las mezclas basadas en PLA, la adición de una fase secundaria de PA conlleva a una reducción sistemática de esta máxima tasa de conversión que tiende a aumentar con el contenido de PA. En cambio, los valores obtenidos para las mezclas basadas en PLA_{REX} a partir de 20 wt.% de PA son superiores al de la matriz pura. Es probable que ese comportamiento mejore el porcentaje máximo de cristalinidad alcanzable durante procesos de cristalización secundarios (ej: tratamientos térmicos de recocido, etc.), mejorando así el rango de temperaturas máximas de uso de la pieza final.

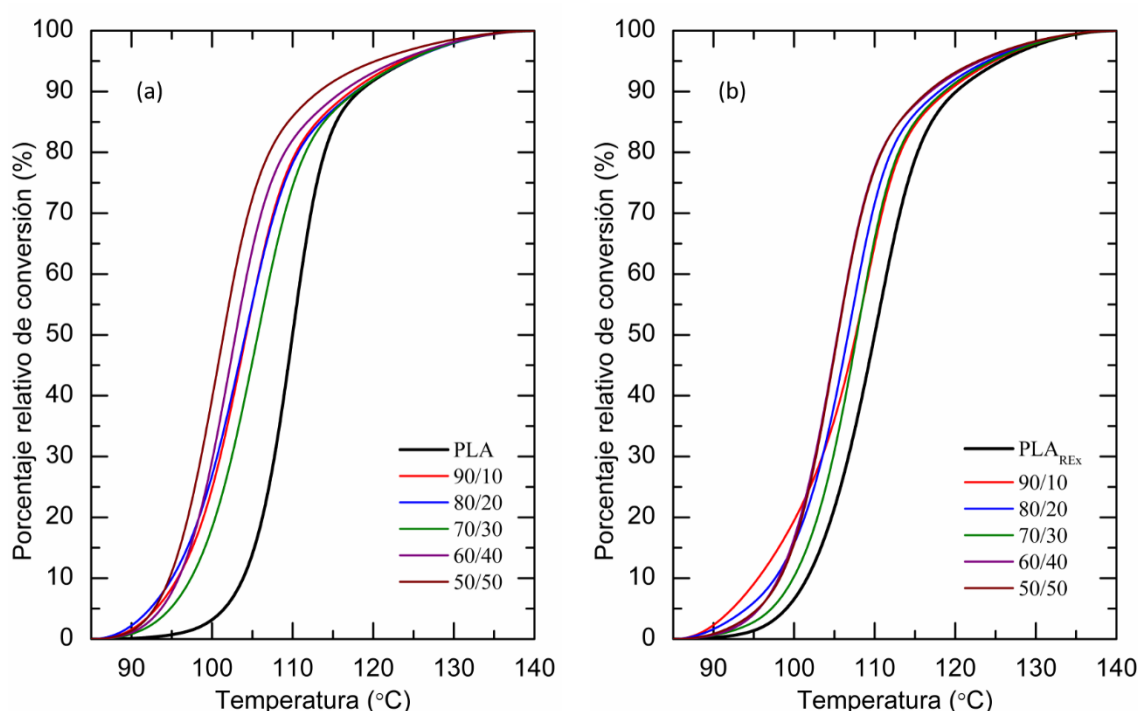


Gráfico 5.4.2. Porcentaje relativo de conversión en función de la temperatura para las mezclas basadas en PLA (a) y PLA_{REX} (b).

Tabla 5.4.2. Tasa máxima de conversión (wt. %·min⁻¹) de la fase rica en PLA o PLA_{REX} en función del contenido de PA.

Contenido de PA (wt.%)	0	10	20	30	40	50
Basadas en PLA	94.6	65.0	59.7	64.7	72.1	73.4
Basadas en PLA_{REX}	66.7	59.5	69.4	73.3	74.7	75.8

- *Fusión del PLA:* En las mezclas basadas en PLA, se aprecia un pico monomodal, mientras que en las mezclas basadas en PLA_{REX}, un hombro se sigue notando en la cola de menor temperatura, producto de una mayor heterogeneidad en los tamaños de cristales desarrollados. Sin embargo, ningún cambio significativo ha sido apreciado en la temperatura pico de fusión. Al aumentar el contenido de PA, la intensidad de la señal de fusión (entalpía de fusión) disminuyó.

La cristalinidad desarrollada en las placas bajo las condiciones de enfriamiento del moldeo por compresión demuestra que la matriz (PLA o PLA_{REX}) se encuentra en un estado amorfo para las formulaciones hasta un 30 wt.% de PA, mientras que a mayores concentraciones pareciera que la fase secundaria de PA fomentaría la cristalización de la matriz. Como era de esperar, la modificación de la arquitectura molecular del PLA mediante extrusión reactiva conlleva a una ligera disminución de esa cristalinidad bajo las condiciones de procesamiento empleadas en este estudio (véase *Tabla 5.4.1*).

- *Fusión de la PA:* Como era de esperar, al aumentar el contenido de PA, la intensidad de la señal de fusión aumentó. El porcentaje de cristalinidad desarrollado por la PA ($X_c \approx 23\%$) no se ha visto afectado por el proceso de mezcla.

5.4.2. De los materiales bajo rampas de enfriamiento y calentamiento controlado

Los comportamientos térmicos observados en cada sistema de mezcla durante el enfriamiento controlado (E) a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ son ilustrados en el Gráfico 5.4.3. En la *Tabla 5.4.1* se muestran los parámetros o propiedades que caracterizan las transiciones térmicas observadas en los termogramas de esta figura. De dicha figura se pueden realizar las siguientes observaciones:

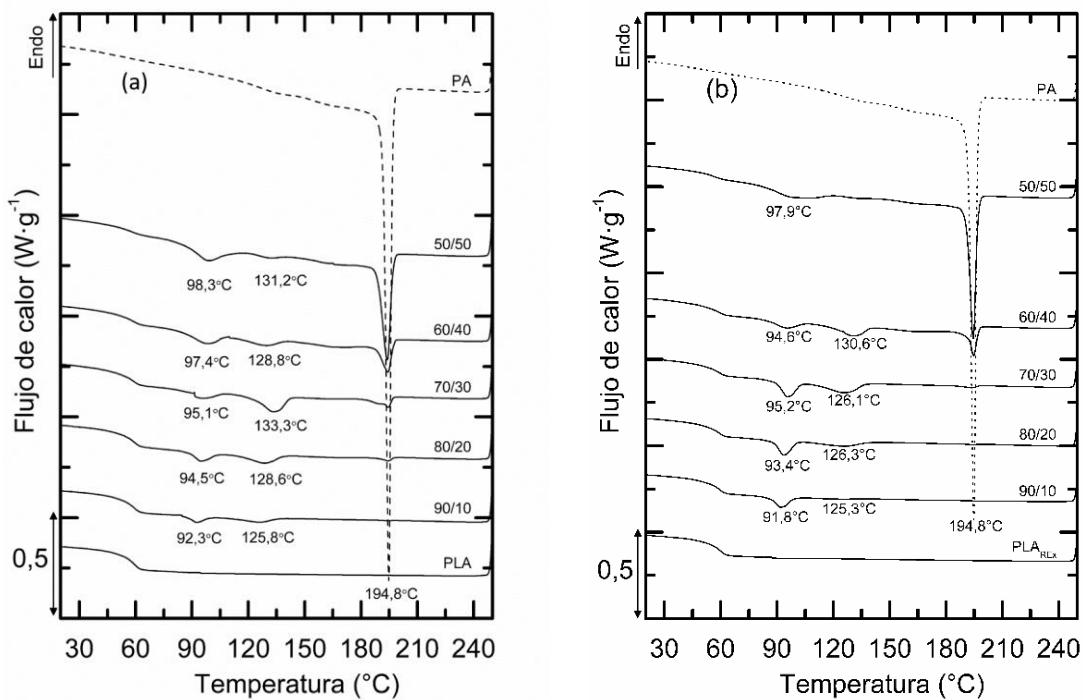


Gráfico 5.4.3. Comportamiento térmico a 10°C/min de las mezclas basadas en PLA (a) y PLA_{REX} (b) durante el enfriamiento controlado.

Como era de esperar, las muestras puras de PLA y PLA_{REX} no cristalizan durante el enfriamiento controlado debido a sus características bajas cinética de cristalización [49]. En cambio, los termogramas correspondientes a las mezclas muestran una señal de cristalización alrededor de 95 °C, característica de la cristalización del PLA. Por lo tanto, parecería que la adición de una fase secundaria de PA tuviera un efecto nucleante para ambas matrices (véase X_c para las mezclas con 40 y 50 wt.% de PA). Esta observación concuerda con las tendencias de cristalización en frío destacadas en el primer calentamiento. No obstante, para las mezclas con un contenido de PA hasta el 30 wt.%, la entalpía de ese proceso no se pudo cuantificar ya que la señal de cristalización se solapaba con una de las señales de cristalización de la fase secundaria de PA.

En segundo lugar, se aprecia que la PA tiene un comportamiento de cristalización fraccionado, lo que conduce a la aparición de dos picos de cristalización con diferentes grados de subenfriamiento (véase *Tabla 5.4.1*). El suceso de la cristalización fraccionada está claramente relacionado con la morfología desarrollada en las mezclas donde la PA se dispersa como partículas esféricas y/o partículas alargadas (véase *Figura 5.3.2*). Es decir, cuando el tamaño de las partículas de la fase secundaria es relativamente grande (i.e. PLA_{70/30}, PLA_{60/40}, PLA_{50/50} and PLA_{REX60/40}), la mayoría de esa fase cristaliza alrededor de la temperatura de cristalización de la PA pura (≈ 194 °C). Mientras que cuando la morfología de la fase secundaria se vuelve más fina y aumenta la proporción de partículas esféricas de PA por unidad de volumen, el grado de subenfriamiento para llegar a la cristalización de la fase

secundaria aumenta. Cabe destacar que este fraccionamiento desaparece por la mezcla PLA_{REX} 50/50 que presenta una morfología co-continua. Esta tendencia se explica por el confinamiento en gotas del proceso de cristalización, que requiere un mayor grado de subenfriamiento para activarse [51], [52]. La entalpía del pico de cristalización a mayor grado de subenfriamiento no se pudo calcular ya que se solapaba con la señal de cristalización de la matriz.

Los comportamientos térmicos observados en cada sistema de mezcla durante el segundo calentamiento (C2) a 10 °C·min⁻¹ son ilustrados en el Gráfico 5.4.4.

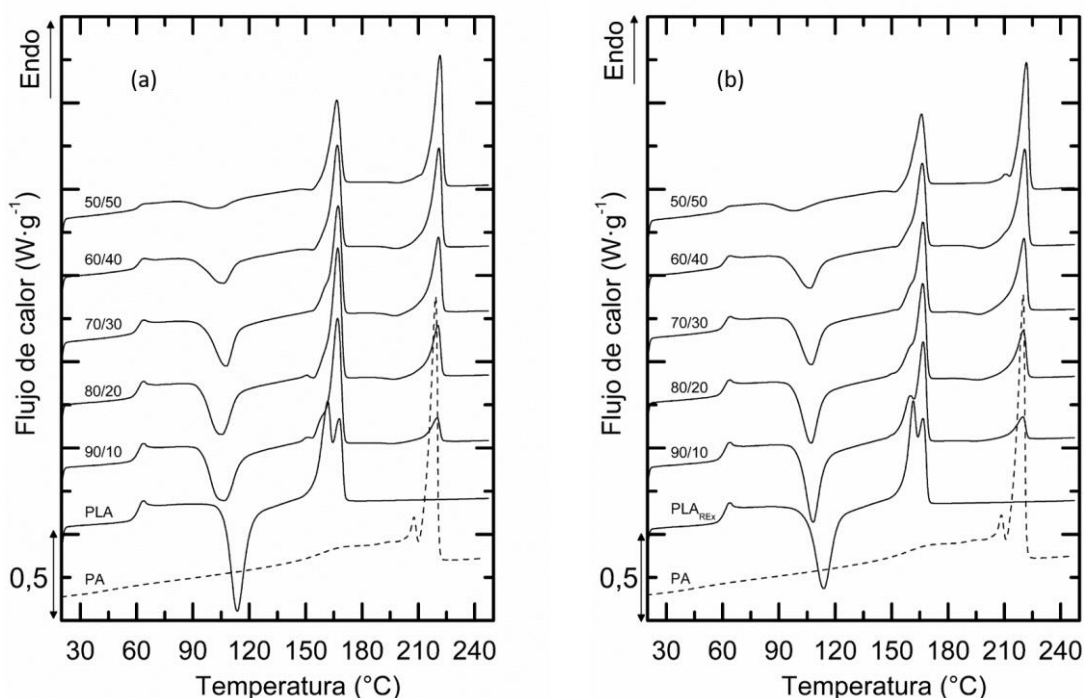


Gráfico 5.4.4. Comportamiento térmico a 10°C/min de las mezclas basadas en PLA (a) y PLA_{REX} (b) durante el segundo calentamiento.

A pesar de la similitud en el comportamiento global en comparación con el primer calentamiento, un análisis detallado de los parámetros calorimétricos obtenidos puede encontrarse en la Tabla 5.4.1. La única gran diferencia reside en el comportamiento a fusión de la PA. Esta última presenta un doble pico de fusión que podría atribuirse a la fusión de dos poblaciones de cristales diferentes.

5.5. Comportamiento mecánico: propiedades a tracción

Siguiendo el procedimiento detallado en la sección 4.5 se obtienen las distintas gráficas tensión-deformación ingenieril representadas en el Gráfico 5.5.1. Por otro lado, las propiedades mecánicas de las distintas formulaciones son recogidas en la Tabla 5.5.1.

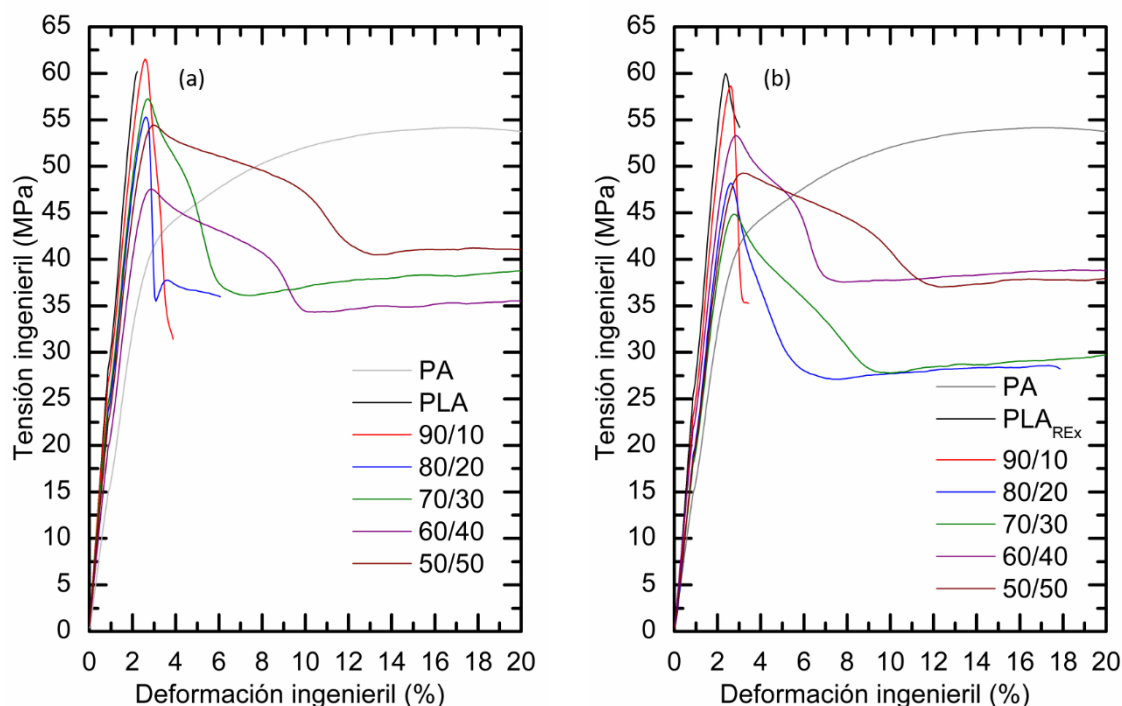


Gráfico 5.5.1. Comportamiento mecánico de las diferentes muestras con matriz de (a) PLA y (b) PLA_{REX}.

Tabla 5.5.1. Propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de tracción uniaxial.

Muestra	E (GPa) secante	E (GPa) regresión	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	ϵ_b (%)
PLA	4 ± 1	$3,2 \pm 0,3$	$59,5 \pm 0,5$	$2,28 \pm 0,06$	$2,9 \pm 0,6$
PLA _{REX}	$3,1 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,3$	60 ± 1	$2,40 \pm 0,03$	$3,3 \pm 0,6$
PA 6.10	$1,5 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,6$	53 ± 1	16 ± 2	81 ± 27
Mezclas basadas en PLA					
90/10	$2,7 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,3$	$60,6 \pm 0,4$	$2,50 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,5$
80/20	$2,6 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,4$	55 ± 1	$2,63 \pm 0,04$	9 ± 7
70/30	$2,2 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,4$	53 ± 2	$2,68 \pm 0,03$	27 ± 7
60/40	$2,3 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,5$	50 ± 2	$2,81 \pm 0,03$	57 ± 33
50/50	$2,1 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,5$	50 ± 2	$3,02 \pm 0,07$	94 ± 45
Mezclas basadas en PLA_{REX}					
90/10	$3,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,5$	56 ± 2	$2,56 \pm 0,08$	5 ± 4
80/20	$2,5 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,7$	$48,3 \pm 0,7$	$2,60 \pm 0,09$	29 ± 25
70/30	$1,9 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,4$	44 ± 1	$2,7 \pm 0,07$	130 ± 14
60/40	$2,1 \pm 0,3$	$2 \pm 0,3$	49 ± 2	$2,85 \pm 0,03$	35 ± 24
50/50	$1,8 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,5$	$48,7 \pm 0,8$	$3,13 \pm 0,06$	115 ± 36

Tanto el PLA como el PLA_{REX} presentan propiedades muy similares, a saber, una alta rigidez junto con un comportamiento frágil (i.e. baja deformación en la rotura). En cuanto a las mezclas producidas a partir de estos, el límite elástico y el Módulo de Young disminuyen gradualmente al aumentar el contenido de PA, alcanzando los 50 MPa y alrededor de los 2 GPa respectivamente para las formulaciones de 50 wt.% de PA. En este sentido, los resultados son muy similares a los reportados por

Cailloux et al. [48] utilizando PA 10.10. Por otro lado, las desviaciones elevadas en parámetros como el módulo de Young, E , y la deformación en la rotura, ϵ_b en las probetas a tracción, sugieren una alta heterogeneidad en la morfología desarrollada durante el procesamiento de las placas.

En lo que concierne a los valores de deformación en la rotura, el Gráfico 5.5.2 muestra los resultados obtenidos en todas las probetas. Las formulaciones basadas en PLA presentan una evolución gradual de este parámetro, partiendo de un comportamiento frágil, alcanzando un comportamiento semi-dúctil a partir del 30 wt. % de PA y finalmente un comportamiento dúctil con deformaciones alrededor del 100% para un contenido del 50 wt.% de PA. La Figura 5.5.1 muestra la diferencia en la superficie de fractura entre un comportamiento frágil (a) y uno dúctil (b). Por otro lado, las mezclas biobasadas en PLA_{REX} manifiestan un comportamiento más variable. En este caso, a partir de la formulación de PLA_{REX} 80 ya se observa un comportamiento semi-dúctil, y las formulaciones con un contenido del 30 wt.% de PA son dúctiles, alcanzando deformaciones en la rotura de hasta el 130 %, un valor muy superior al obtenido para la PA. Sin embargo, las formulaciones siguientes muestran deformaciones en la rotura inferiores con mucha más variabilidad en los resultados. Esta variabilidad es producto de la formación inestable del cuello de las probetas durante los ensayos de tracción uniaxial [48].

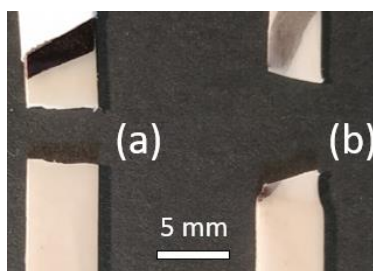


Figura 5.5.1. Superficies fracturadas mediante ensayos de tracción (a) PLA/PA 50/50 (b) PLA/PA 70/30

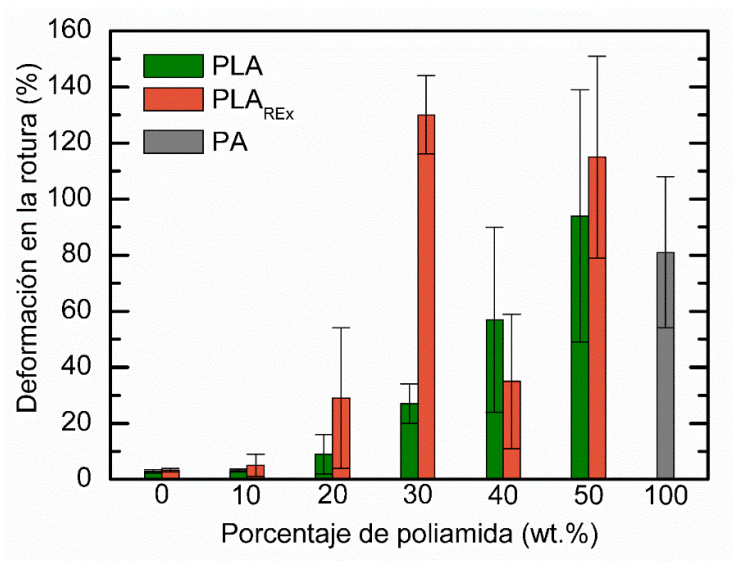


Gráfico 5.5.2. Elongación en la rotura en función del wt.% de PA.

La Figura 5.5.2 muestra el análisis morfológico de las probetas fracturadas en los ensayos de tracción. Para las formulaciones de un 80 wt.% de PA se observan partículas elongadas de PA en una matriz prácticamente lisa de PLA/PLA_{REX}, esta morfología indica una rotura del tipo frágil. Además, también se puede constatar cierta descohesión de las partículas de PA, especialmente en el caso de la mezcla basada en PLA.

La mezcla PLA/PA 50/50 muestra grandes deformaciones de la fase secundaria, lo cual está acorde con los resultados obtenidos respecto a la deformación en la rotura. Finalmente, la formulación de PLA_{REX} 50 exhibe una estructura fibrilada y uniforme caracterizada por el desgarre dúctil de las partículas de PA de la matriz de PLA_{REX}. Estas observaciones confirman la transición de un comportamiento frágil a uno dúctil. Las imágenes a menores aumentos han sido recogidas en el Anexo A2.

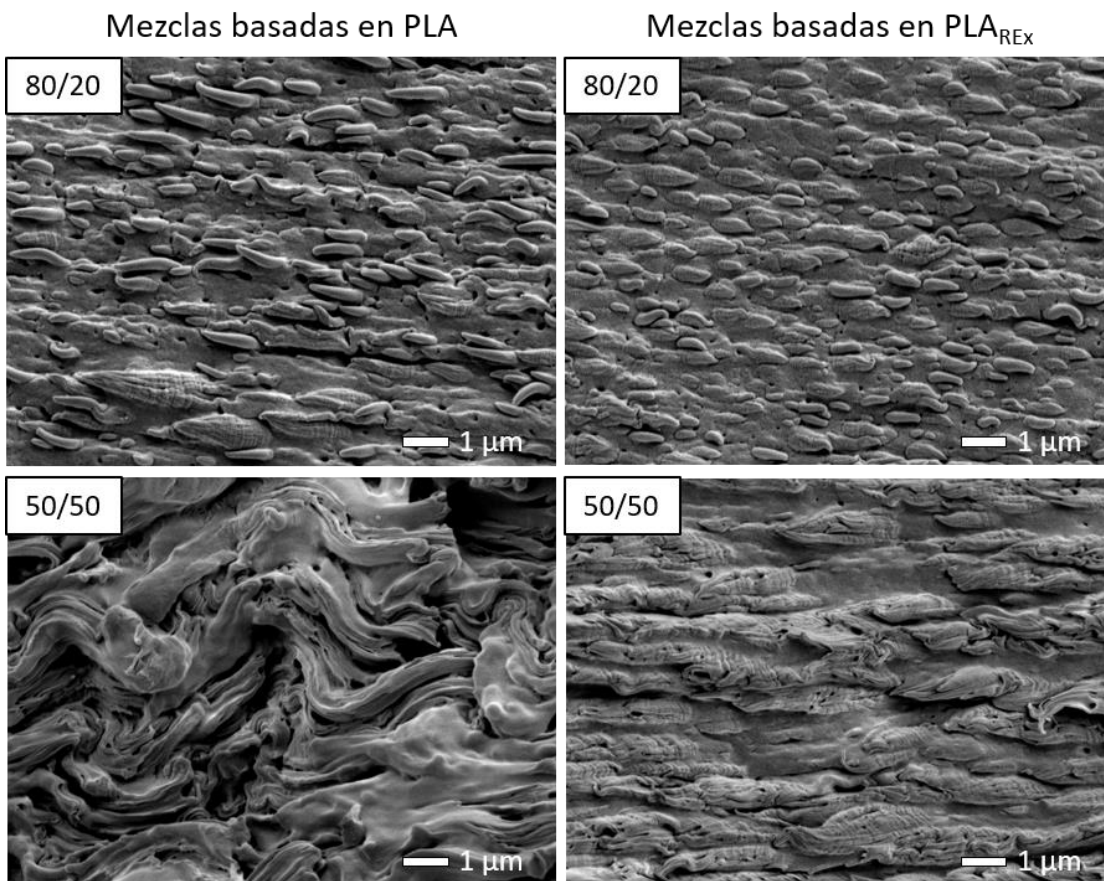


Figura 5.5.2. Imágenes SEM (x10000) obtenidas sobre las probetas de tracción.

6. Análisis del impacto ambiental

En esta sección se realiza un estudio del impacto ambiental asociado a los materiales principales (PLA y PA 6.10) utilizados en este proyecto. Para ello se utilizaron datos recogidos en el software CES EduPack 2018 y se compararon tres factores directamente ligados al efecto que tiene la producción de cada polímero sobre el medio ambiente:

- **Energía requerida (MJ/kg de polímero):** es la energía necesaria para la producción de 1 kg de material a partir de su materia prima.
- **Huella de carbono (kg CO₂eq/kg de polímero):** masa equivalente de CO₂ de los gases invernadero producidos y liberados a la atmosfera como consecuencia de la producción de 1 kg de material.
- **Uso de agua (l/kg de polímero):** cantidad de agua necesaria para la producción de 1 kg de polímero.

6.1. PLA 4032D

En primer lugar, teniendo en cuenta que el PLA es un polímero de origen natural, la obtención de la materia prima no supone ningún efecto al medioambiente. Sin embargo, la síntesis del PLA requiere de energías fósiles lo cual tiene un impacto directo sobre el medio ambiente [53].

Por otro lado, a pesar de tratarse de un polímero biodegradable, su degradación produce gases de efecto invernadero como el CO₂ y el CH₄ que son los dos gases más perjudiciales, según al Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), vinculados al cambio climático [54].

Como puede observarse en el Gráfico 6.1.1, el PLA presenta una huella de carbono de 2,8 kg CO₂ eq/kg de polímero, siendo uno de los menos perjudiciales entre los polímeros considerados. En términos de energía requerida también se sitúa entre los que menos necesitan junto con el PP. Sin embargo, al tratarse de un de biopolímeros de origen vegetal, requiere de un uso de agua muy elevado en comparación al de los polímeros sintéticos.

Finalmente, el PLA es un polímero relativamente reciente en la industria, algunos estudios [53] prevén una mejora de la eficiencia en sus procesos de producción en los siguientes años reduciendo todavía más su impacto sobre el medio ambiente.

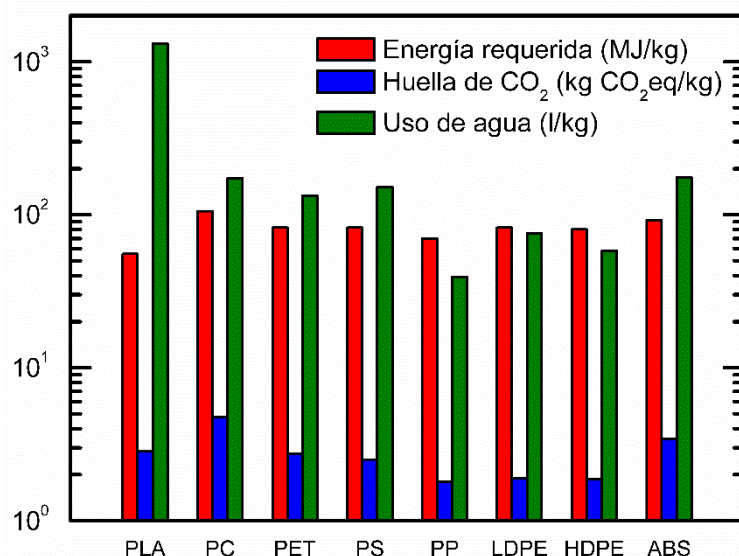


Gráfico 6.1.1. Comparación de factores implicados en el impacto ambiental de distintos polímeros.

6.2. PA 6.10

La poliamida 6.10 utilizada en este proyecto proviene en un 63 wt.% de materias primas renovables, aceite de ricino. Sin, embargo, el otro monómero a partir del cual se produce, la hexametildiamina (HMD), es de origen petroquímico. El Gráfico 6.2.1 recoge los factores vinculados en el impacto ambiental de varias poliamidas. Como se puede observar, la PA 6.10 tiene una huella de carbono de 4,6 kg CO₂/kg polímero lo cual si bien la hace menos perjudicial que otras poliamidas como la PA 66 o PA 6, sigue siendo un valor muy elevado respecto a otros polímeros [15].

Por otro lado, tanto la energía requerida como el uso de agua durante la producción es considerablemente superior al de las poliamidas provenientes del petróleo.

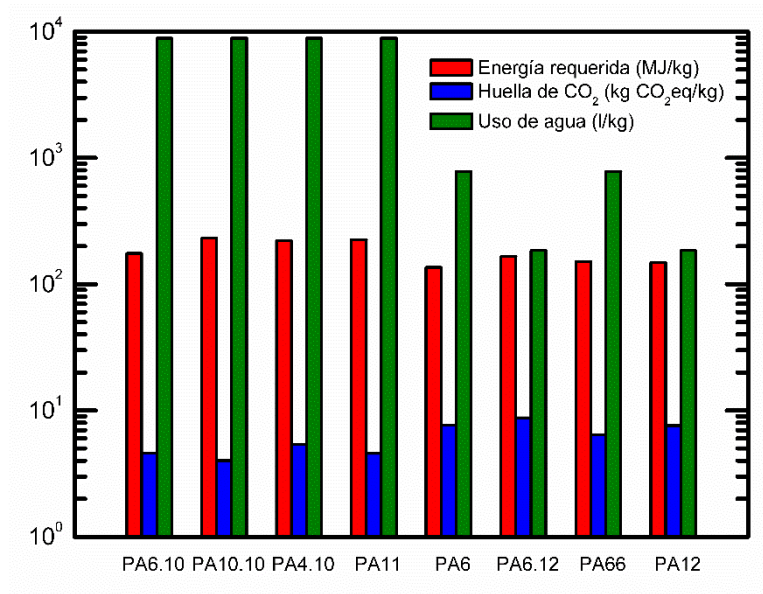


Gráfico 6.2.1. Comparación de factores implicados en el impacto ambiental de distintas poliamidas.

7. Conclusiones

Bajo las condiciones de procesamiento utilizadas en este estudio, los resultados obtenidos nos conducen a las siguientes conclusiones:

Estabilidad del fundido a altas temperaturas (235°C)

Los resultados sugieren una estabilidad térmica deficiente en el PLA a altas temperaturas debido a la competición entre procesos de degradación hidrolíticos y termooxidativos. Al añadir el agente epóxido multifuncional los valores del par de torsión aumentaron, producto de las reacciones de extensión de cadena y de ramificación que se llevan a cabo durante el mezclado. Similarmente, la estabilidad en el fundido mejora con la adición del 0,5 wt.% del agente reactivo, alcanzándose un plateau. Finalmente, la mezcla de agentes antioxidantes permite obtener una mejora en esta estabilidad térmica.

Caracterización reológica

El estudio de la dependencia de la viscosidad compleja, así como de las propiedades viscoelásticas (módulo de almacenamiento y de pérdida) en función de la frecuencia angular, ha revelado una mejora significativa del comportamiento reológico del PLA al modificarlo con el agente epóxido multifuncional. Es decir, al añadir un 0,5 wt.% de extensor de cadena, la viscosidad compleja y la elasticidad en el fundido (estimada a partir de G') sobrepasan las de la poliamida. Por lo tanto, el contenido teórico de PA para que se produzca la inversión de fases se ve trasladado a menores concentraciones.

Caracterización morfológica

De manera general, las imágenes obtenidas permiten distinguir la típica morfología droplet/matrix resultante de la mezcla de dos polímeros inmiscibles, siendo el PLA o PLA_{REX} la matriz y la PA la fase dispersa. Al aumentar el contenido de PA el tamaño de la fase dispersa aumenta y se distinguen partículas elongadas. Al modificar la matriz, la mayor elasticidad del PLA_{REX} en comparación con la PA permite obtener un tamaño de partículas más fino y homogéneo. Para acabar, una morfología co-continua fue observada para la formulación de PLA_{REX} con un 50 wt.% de PA.

Caracterización térmica

Los resultados correspondientes al primer calentamiento sugieren que la PA ejerce un efecto nucleante sobre la fase rica en PLA o PLA_{REX}. La cristalinidad desarrollada en las placas bajo condiciones de enfriamiento del moldeo por compresión demuestra que la matriz (PLA o PLA_{REX}) se encuentra en un estado amorfo para las formulaciones hasta el 30 wt.% de PA, mientras que a mayores concentraciones pareciera que la fase secundaria de PA fomentara la cristalización de la matriz. Durante el enfriamiento

controlado la PA exhibe un comportamiento de cristalización fraccionada debido a fenómenos de confinamiento.

Caracterización mecánica

Los ensayos de tracción uniaxial llevados a cabo evidenciaron un cambio significativo en las propiedades mecánicas del PLA mediante la adición de la PA, produciéndose una evolución de un comportamiento frágil a uno más dúctil a medida que se incrementa el contenido. Las mezclas también sufren cambios en sus principales parámetros mecánicos acercando sus valores a los de la PA a medida que aumentamos el contenido de ésta. La heterogeneidad inducida por el procesado promueve la variabilidad en los resultados.

Propuestas de continuidad

Como recomendación de posibles acciones futuras relacionadas con esta investigación, se plantean las siguientes ideas:

- Caracterización mediante Reometría dinámica de las formulaciones obtenidas para poder aplicar el modelo de Palierne.
- Analizar la viabilidad del proceso de microfibrilación en las mezclas PLA_{REX}/PA 70/30.
- Estudio sobre la biodegradabilidad en las mezclas.

8. Análisis Económico

En esta sección se realiza una evaluación de los costes económicos del proyecto, este análisis es de suma importancia ya que proporciona información respecto a la viabilidad del mismo.

Para calcular el coste global asociado a este trabajo, éste se desglosa en cuatro apartados:

- **Coste de los materiales:** son los costes vinculados a la adquisición de materiales principales, para su cálculo se han empleado los precios que constan en los catálogos de las empresas suministradoras. El coste asociado a los disolventes, extensor de cadena y antioxidantes, siendo extremadamente bajo debido a la cantidad utilizada se han despreciado. Estos costes son descritos en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Costes asociados a materiales y disolventes.

Coste de los materiales			
Material	Cantidad (kg)	Precio (€/kg)	Total (€)
Ingeo 4032D	5	4,4	22
Zytel RS LC3060 NC010	2	7	14
TOTAL			36

- **Coste de personal:** costes ligados al personal necesario para la realización del proyecto. La Tabla 8.2 desglosa estos costes según las funciones llevadas a cabo.

Tabla 8.2. Costes asociados al personal.

Coste de personal			
Función	Tiempo (h)	Precio (€/h)	Total (€)
Administración	120	10	1200
Formaciones	8	15	120
Técnico de laboratorio	Experimentación	700	10500
	Análisis de resultados	300	6000
TOTAL			17820

- **Coste de equipos e instalaciones:** son los costes que implican el uso de equipos según las tarifas del centro de investigación. La Tabla 8.3 recoge el conjunto de estos costes.

Tabla 6.2.3. Costes de equipo y instalaciones.

Coste de equipos y instalaciones

Equipo	Tiempo (h)	Precio (€/h)	Total (€)
Sistema de sacado, PIOVAN DSN506HE	4	40	160
Extrusora monohusillo	8	210	1680
Extrusora doble husillo	8	210	1680
Mezclador interno, Brabender W50EHT	66	210	13860
Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL JSM-7001F	4	90	360
TOTAL			17740

- **Costes de ensayos:** se trata de los costes asociados a la realización de ensayos, se muestran en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4. Costes de ensayos experimentales.

Coste de ensayos			
Ensayo	Número de muestras	Precio (€/unidad)	Total (€)
Prensa IQAP LAP PL-15	30	120	3600
Máquina de ensayos universales Galbadini SUN 2500	13 materiales	120 €/material	1560
Reómetro dinámico oscilatorio AR-G2	3	210	630
Calorímetro diferencial de barrido, Perkin Elmer Pyris 1	13	240	3120
TOTAL			8910

Finalmente, la Tabla 8.5 proporciona el coste global del proyecto.

Tabla 8.5. Cálculo del coste global asociado al proyecto.

Coste	Total (€)
Coste de los materiales	36
Coste de personal	17820
Coste de equipos e instalaciones	17740
Coste de ensayos	8910
COSTE GLOBAL	44502

Bibliografia

- [1] F. B. Miró, "El Mundo ante el Cenit del Petróleo. Informe sobre la cúspide de la producción mundial de petróleo.," *Asociación para el Estudio de los Recursos Energéticos (AEREN)*. pp. 1–28, 2005.
- [2] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, "Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 333–366, 2016.
- [3] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 22, pp. 8493–8501, 2010.
- [4] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 367–392, 2016.
- [5] L. Bouapao, H. Tsuji, K. Tashiro, J. Zhang, and M. Hanesaka, "Crystallization, spherulite growth, and structure of blends of crystalline and amorphous poly(lactide)s," *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 16, pp. 4007–4017, 2009.
- [6] L. Avérous, "Polylactic Acid : Synthesis , Properties and Applications," in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 2008, pp. 433–450.
- [7] B. R. and B. G. Bergsma J. E., de Bruijn W.C., Rozema F. R., "Late degradation tissue response to poly(L-lactide) bone plates and screws," *Biomaterials*, vol. 16, no. 1, pp. 25–31, 1995.
- [8] K. Hamad, M. Kaseem, H. W. Yang, F. Deri, and Y. G. Ko, "Properties and medical applications of polylactic acid: A review," *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 435–455, 2015.
- [9] S. Li, H. Garreau, and M. Vert, "Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly(hydroxy acids) in aqueous media," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 1, no. 4, pp. 198–206, 1990.
- [10] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 9, pp. 1189–1224, 2001.
- [11] M. Hakkarainen, S. Karlsson, and A. Albertsson, "Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms-low molecular weight products and matrix changes," vol. 41, no. 7, pp. 2331–2338, 2000.
- [12] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, "Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, 2010.
- [13] L. Xiao, B. Wang, G. Yang, and M. Gauthier, "Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications," *Intech open*, pp. 247–282, 2012.

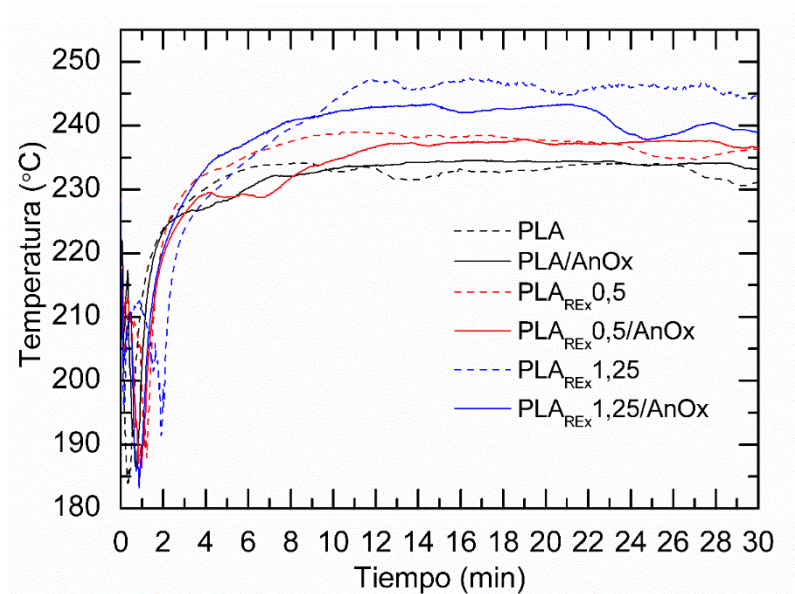
- [14] E. O. Ogunsona, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Sustainable biocomposites from biobased polyamide 6,10 and biocarbon from pyrolyzed miscanthus fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 4, pp. 1–11, 2017.
- [15] J. R. Mariya Kyulavska, Natalia Toncheva-Moncheva, "Biobased Polyamide Ecomaterials and Their Susceptibility to Biodegradation," in *Handbook of Ecomaterials*, 2017, pp. 1–34.
- [16] E. Spini, "Long molecular chain polyamides," *PlastixWorld*, 2014. [Online]. Available: <http://www.plastix-world.com/long-molecular-chain-polyamides/>. [Accessed: 18-Nov-2018].
- [17] M. Niaounakis, "Biopolymers: Applications and trends," Elsevier, 2015, pp. 32–33.
- [18] Ingeo™ Natureworks, "Ingeo™ Biopolymer 4032D. Technical Data Sheet Biaxially Oriented Films - High Heat," 2015. [Online]. Available: https://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_4032D_films_pdf.pdf. [Accessed: 20-Sep-2018].
- [19] A. Arbor, "Section 1 . Identification of the Substance / Mixture and of the Company / Undertaking Section 2 . Hazards Identification Section 4 . First Aid Measures Section 5 . Fire Fighting Measures," no. 1907, pp. 7–12, 2016.
- [20] DuPont, "Zytel® RS LC3060 NC010," 2017. [Online]. Available: <https://dupont.materialdatacenter.com/profiler/G7BZ7/>. [Accessed: 20-Sep-2018].
- [21] D. Scherzer, "Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for Polycondensates and Biopolymers Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for Polycondensates," *ANTEC*, no. January, pp. 1682–1686, 2008.
- [22] BASF, "Technical Information. Joncryl ADR 4400, Polymeric Chain Extender for Food Contact Applications," 2014. [Online]. Available: <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/JONCRYL>. [Accessed: 22-Sep-2018].
- [23] V. Ambroggi, C. Carfagna, P. Cerruti, and V. Marturano, "Additives in Polymers," in *Modification of Polymer Properties*, no. September, 2016, pp. 87–108.
- [24] BASF, "Irganox 1010. Technical Data Sheet," 2015. [Online]. Available: https://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/Additives/info/BASF/PRD/30546637. [Accessed: 22-Sep-2018].
- [25] BASF, "Irgafos 168. Technical Data Sheet," 2005. [Online]. Available: https://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/Additives/info/BASF/PRD/30546656. [Accessed: 22-Sep-2018].
- [26] G. & C. Brabender, "Instruction Manual. Measuring Mixer 50 EHT," *System*, no. 8. pp. 1–16, 2009.
- [27] R. Krache, D. Benachour, and P. Pötschke, "Binary and ternary blends of polyethylene, polypropylene, and polyamide 6,6: The effect of compatibilization on the morphology and rheology," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 5, pp. 1976–1985, 2004.

- [28] B. Y. Shin *et al.*, "Morphology and rheology on the blends of PLA/CMPS," *Macromol. Res.*, vol. 15, no. 4, pp. 291–301, 2007.
- [29] J. Lyngaae-Jørgensen, K. L. Rasmussen, E. A. Chtcherbakova, and L. A. Utracki, "Flow induced deformation of dual-phase continuity in polymer blends and alloys. Part I," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 6, pp. 1060–1071, 1999.
- [30] N. Mekhilef and H. Verhoogt, "Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: Theoretical predictions and experimental results," *Polymer (Guildf)*, vol. 37, no. 18, pp. 4069–4077, 1996.
- [31] L. N. Andradi and G. P. Hellma, "Morphologies of Mechanically Mixed Amorphous Blends Before and After Annealing," vol. 35, no. 8, pp. 693–702.
- [32] P. T. Hietaoja, R. M. Holsti-Miettinen, J. V. Seppälä, and O. T. Ikkala, "The effect of viscosity ratio on the phase inversion of polyamide 66/polypropylene blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 54, no. 11, pp. 1613–1623, 1994.
- [33] L. A. Utracki, "On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 35, no. 8, pp. 1615–1637, 1991.
- [34] S. Steinmann, W. Gronski, and C. Friedrich, "Cocontinuous polymer blends: Influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion," *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 15, pp. 6619–6629, 2001.
- [35] P. Pötschke and D. R. Paul, "Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends," *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 87–141, 2003.
- [36] M. Xanthos, V. Tan, and A. Ponnusamy, "Polyethylenes and Their Blends-A Comparison of," *Engineering*, vol. 37, no. 6, 1997.
- [37] Y. Iso, C. Cohen, and D. L. Koch, "Orientation in simple shear flow of semi-dilute fiber suspensions 2. Highly elastic fluids," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 0257, no. 95, pp. 135–153, 1995.
- [38] P. Laure *et al.*, "Numerical and Experimental Studies of Suspensions of Fiber and Spherical Solid Particles To cite this version : HAL Id : hal-00509399," 2012.
- [39] M. Yousfi *et al.*, "Development of nanofibrillar morphologies in poly(l-lactide)/poly(amide) blends: Role of the matrix elasticity and identification of the critical shear rate for the nodular/fibrillar transition," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 39, pp. 22023–22041, 2018.
- [40] M. Pyda, R. C. Bopp, and B. Wunderlich, "Heat capacity of poly(lactic acid)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 36, no. 9, pp. 731–742, 2004.
- [41] R. L. Blaine, "Polymer Heats of Fusion," *TA Instruments*, pp. 1–2, 2002.
- [42] AENOR, "Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión (ISO 527-2:2012)." p. 18, 2012.

- [43] Y. M. Corre, J. Duchet, J. Reignier, and A. Maazouz, "Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains," *Rheol. Acta*, vol. 50, no. 7–8, pp. 613–629, 2011.
- [44] J. Cailloux *et al.*, "Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendering process: Melt rheology analysis," *Express Polym. Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 304–318, 2013.
- [45] M. E. Cox WP, "Correlation of dynamic and steady flow viscosities," *Polym. Sci.*, vol. 28, no. 118, pp. 619–22, 1958.
- [46] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, and J. B. Faisant, "Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, no. 2, pp. 415–433, 1999.
- [47] Y. Zhang, K. Cheng, and J. Xu, "Thermal stability studies of polyamides and their block copolymers," *Thermochim. Acta*, vol. 425, no. 1–2, pp. 137–141, 2005.
- [48] J. Cailloux *et al.*, "Effect of the viscosity ratio on the PLA / PA10 . 10 bioblends morphology and mechanical properties," *Express Polym. Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 569–582, 2018.
- [49] R. H. Hakim *et al.*, "PLA/SiO₂composites: Influence of the filler modifications on the morphology, crystallization behavior, and mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 40, pp. 9–11, 2017.
- [50] J. Cailloux, "Modified Poly (lactic acid) sheets manufactured by One-Step Reactive Extrusion-Calendering : Thermal , Rheological , Mechanical and Fracture Behaviours," *Univ. Politècnica Catalunya*, no. December, p. 118, 2015.
- [51] R. T. Tol, V. B. F. Mathot, and G. Groeninckx, "Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro- and nanometer sized PA6 droplets, part 2: Reactively compatibilized PS/PA6 and (PPE/PS)/PA6 blends," *Polymer*, vol. 46, no. 2, pp. 383–396, 2005.
- [52] O. O. Santana Pérez, "Fractura de mezclas de policarbonato con acrilonitrilo-butadieno-estireno," *Universitat Politècnica de Catalunya*, 1997.
- [53] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 3, pp. 403–419, 2003.
- [54] E. Albritton D, Der- went R, Isaksen I, Lal M, Wuebbles D. In: Houghton JT, Meira Filho LG, Callander BA, Harris N, Kattenberg A, Maskell K, "IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 1995—the science of climate change. Radiative forcing of climate change.," Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1995.

Anexo

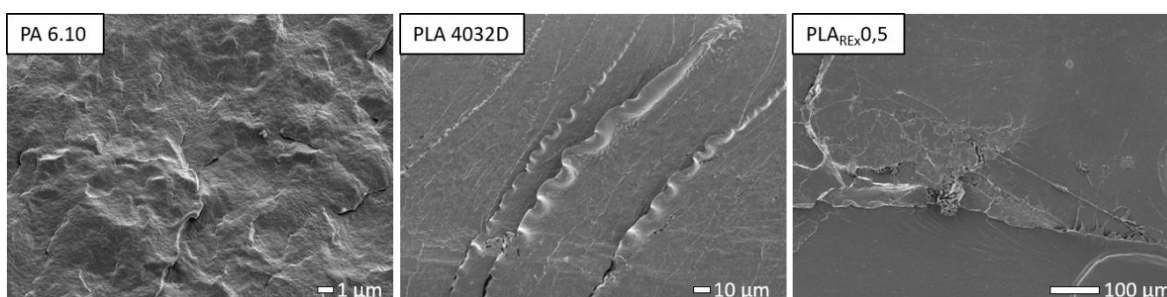
A1. Mezclador Interno



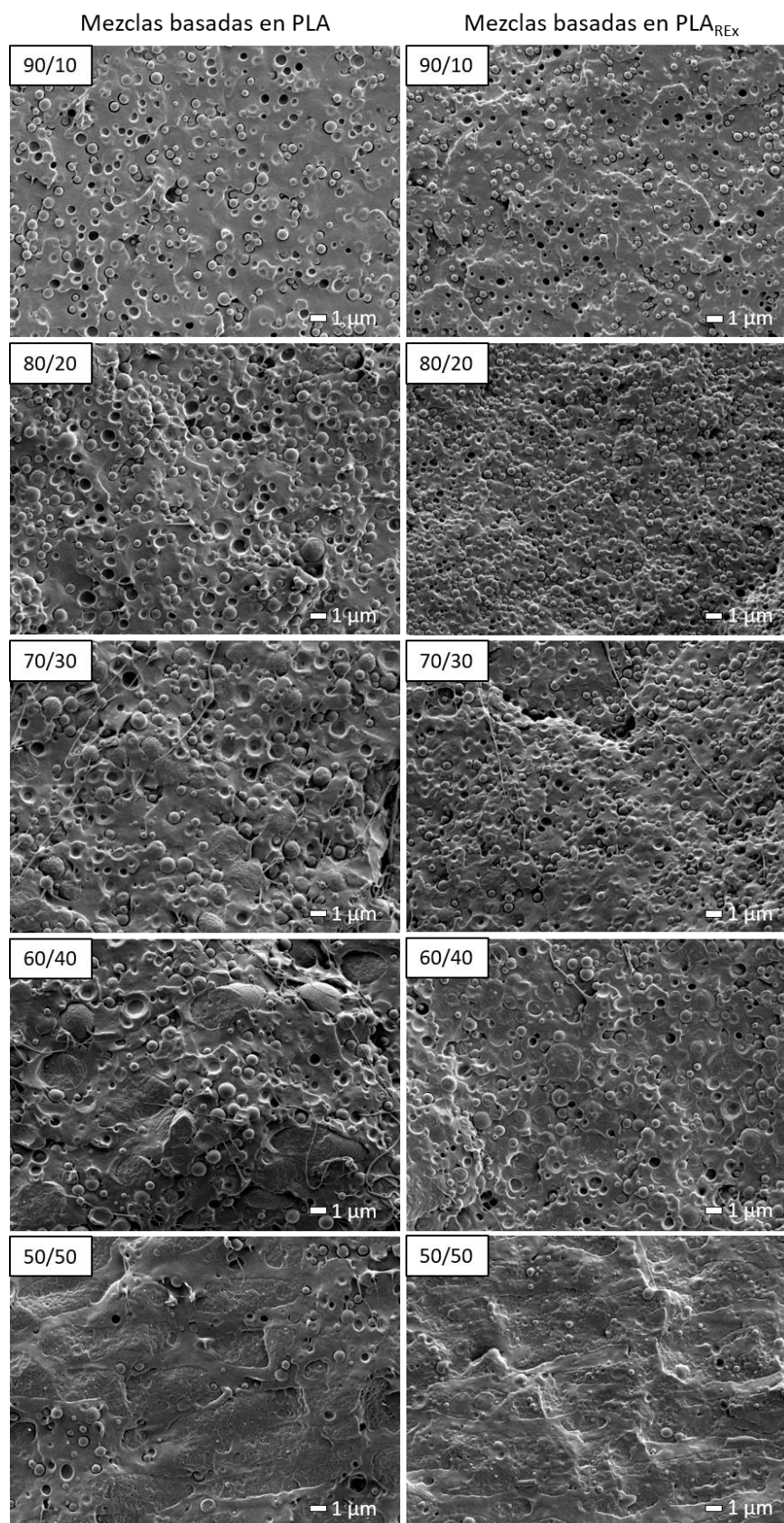
Anexo 1. Evolución de la temperatura en el tiempo de mezcla de los distintos grados de PLA con y sin antioxidantes.

La temperatura aumentó desde los 190 °C hasta los 230-240 °C en todos los casos, debido al esfuerzo de cizalla existente durante el mezclado, así como a la reacción exotérmica producida entre el extensor de cadena y el PLA.

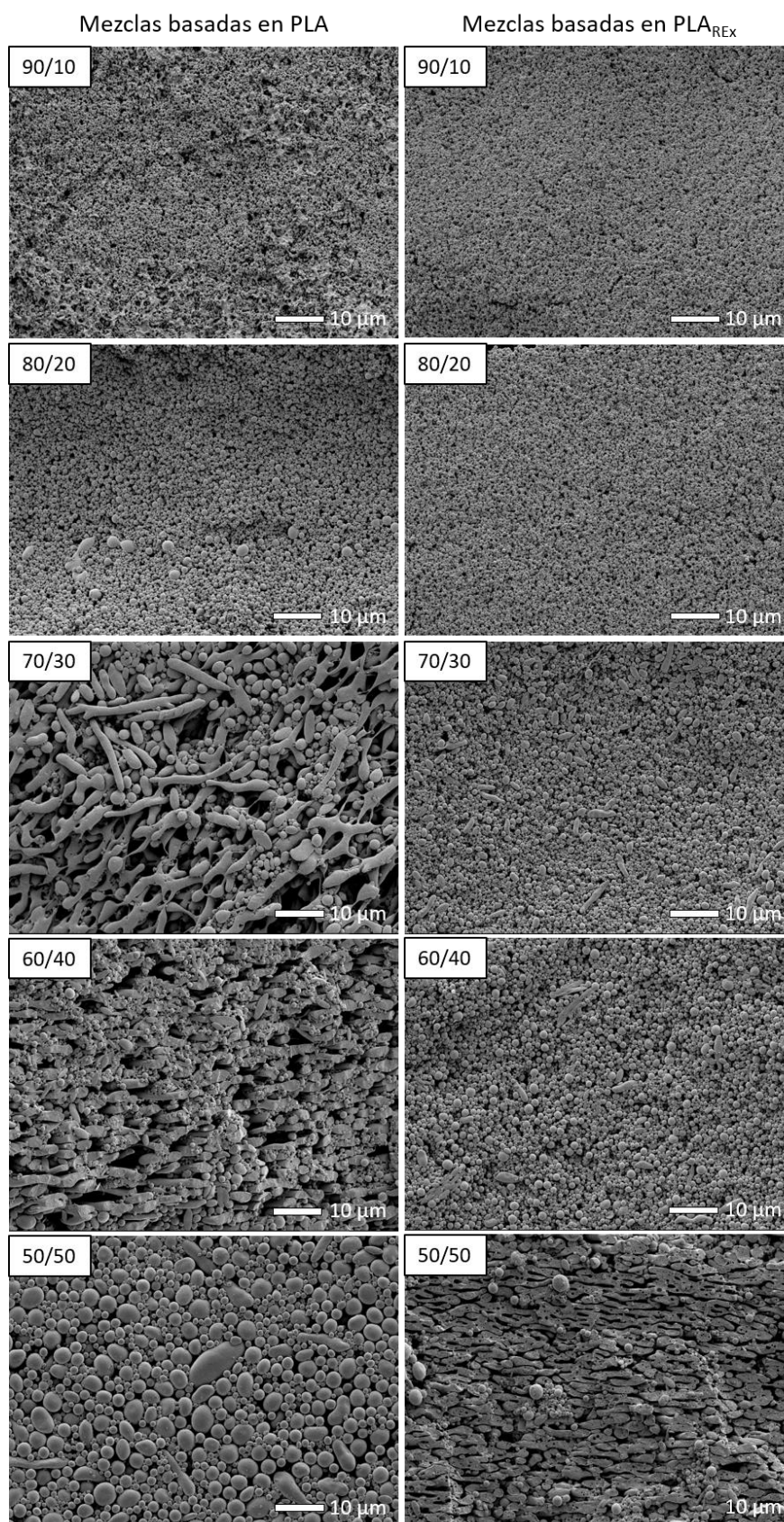
A2. Imágenes SEM



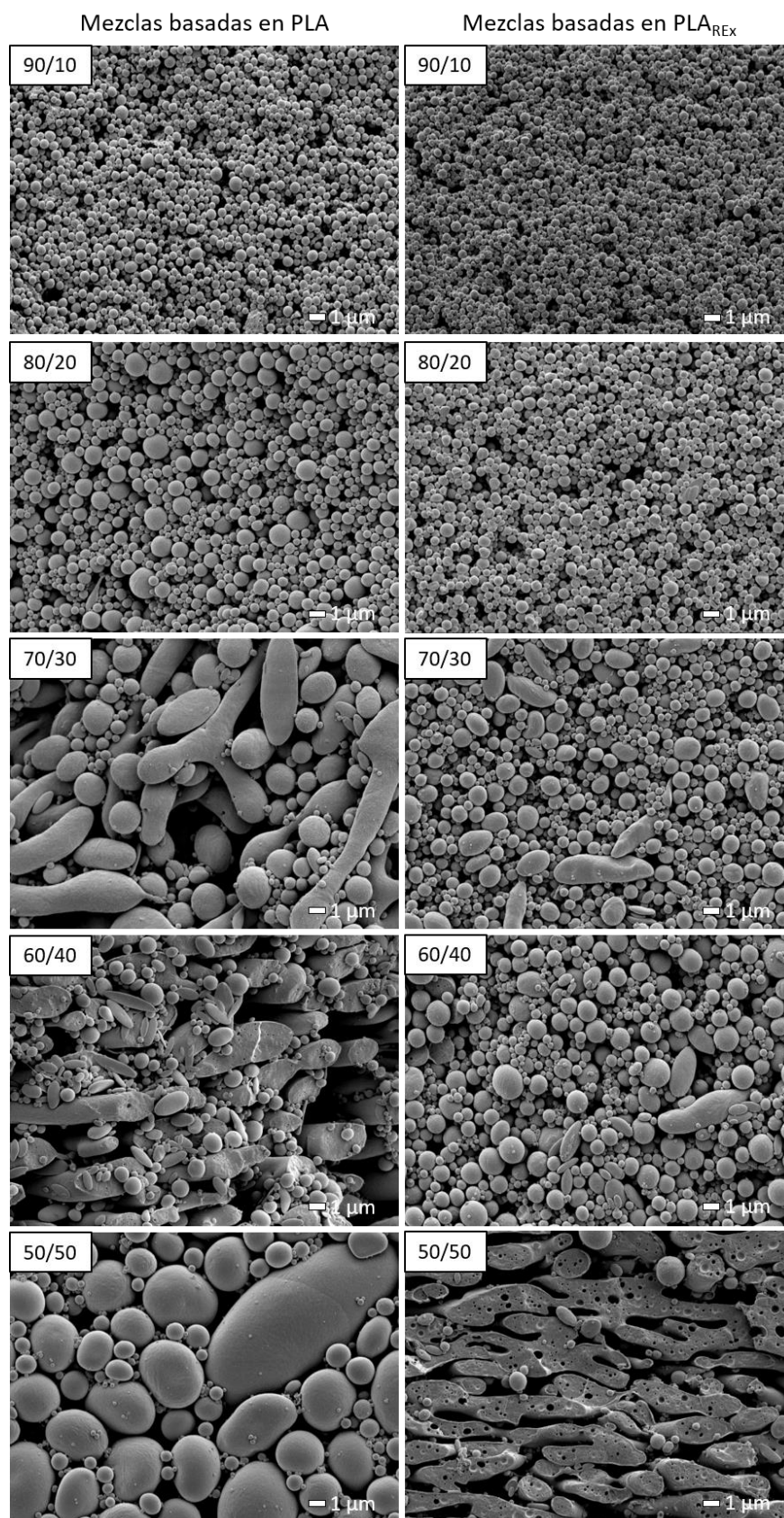
Anexo 2. Imágenes SEM de los componentes puros.



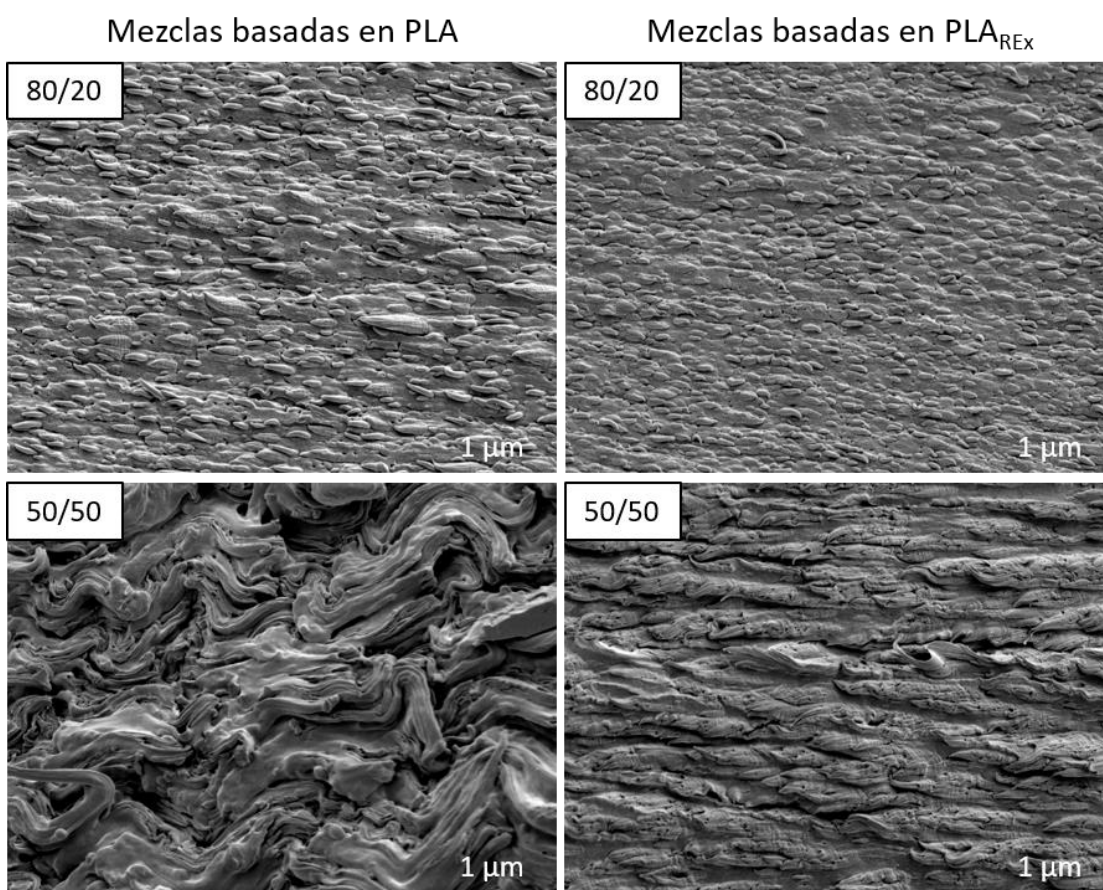
Anexo 3. Imágenes SEM (x5000) de la superficie de fractura criogénica.



Anexo 4. Imágenes SEM (x1500) de la superficie de fractura criogénica después del ataque químico.



Anexo 5. Imágenes SEM (x5000) de la superficie de fractura criogénica después del ataque químico.



Anexo 6. Imágenes SEM (x5000) obtenidas sobre las probetas de tracción.